Die Beeinflussung der Thermokräfte von Blei, Wismuth, Zinn und ihrer binären Legierungen durch thermische Behandlung.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt
der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Walter Tschudi
aus Bennwil (Baselland)

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1927

Die Beeinflussung der Thermokräfte von Blei, Wismuth, Zinn und ihrer binären Legierungen durch thermische Behandlung.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt
der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Walter Tschudi
aus Bennwil (Baselland)

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1927

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Prof. Dr. *A. L. Bernoulli* und Priv.-Doz. Dr. *Alfred Schmid.*

Basel, den 14. Januar 1927.

Prof. Dr. *Fr. Fichter.*
Dekan.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Inhaltsverzeichnis.

Einleitung 5

I. Veränderung der Thermokräfte im System Bi–Pb–Sn und speziell des Systems Bi–Sn 7

II. Veränderung der Thermokräfte im System Pb–Sn 14

III. Variierende Thermokräfte der festen Metalle Bi und Sn 18

IV. Thermokräfte der flüssigen Metalle Bi, Sn und Pb. 24

V. Über den Sprung der thermoelektrischen Kraft und deren Temperaturkoeffizienten beim Schmelzpunkt eines Metalls 30

VI. Über den Benedickseffekt und die Thermoelektrizität auf Grund einer einfachen Beziehung zwischen Thermokraft und Wiedemann-Franzscher Zahl 34

VII. Einfluss der thermischen Behandlung auf die Thermokräfte der Metalle und Legierungen und deren Zusammenhang mit dem Konstitutionsdiagramm 41

1. Die reinen Metalle Pb, Sn und Bi 43

2. Die Pb–Sn-Legierungen 46

3. Die Bi–Sn-Legierungen 50

4. Die Pb–Bi-Legierungen 55

Zusammenfassung 60

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546707_0118

Einleitung.

Unter den physikalischen Eigenschaften der Metalle, die zur Bestimmung der Zustandsdiagramme von Legierungen verwendet werden, hat die Thermokraft schon öfters ergänzend und aufklärend gewirkt. In einem Referat, „Neuere Arbeiten über Thermoelektrizität von Legierungen und Verbindungen" hat *A. L. Bernoulli*[1]) die wichtigsten Ergebnisse bis 1912 zusammengestellt. Sie stehen im engen Zusammenhang mit denen der elektrischen Leitfähigkeit und zeigen insbesondere charakteristische Eigenschaften im Gebiete der Mischkristallbildung. Für diese festen Lösungen ist es sogar *Bernoulli*[2]) gelungen, mit Hilfe des auf die Elektronendrucke angewandten *Babo*schen Gesetzes, das *Schenk*sche Gesetz[3]) der Thermokräfte für verdünnte Lösungen abzuleiten und letzteres an verschiedenen Mischkristallen experimentell zu bestätigen. Für das zwischen den beiden Lösungen liegende Gebiet des theoretisch verallgemeinerten Konstitutionsdiagramms sind die Eigenschaften grösstenteils der Mischungsregel gemäss gefunden worden.

Spätere Arbeiten haben die, der elektrischen Leitfähigkeit analogen, Regeln bestätigt. Wo Abweichungen beobachtet wurden, sind diese auf falsche Gleichgewichtszustände zurückzuführen und können dann, infolge der eventuell einsetzenden Umwandlung zu dem der betreffenden Temperatur entsprechenden Gleichgewicht, eine zeitliche Veränderung der Thermokraft bedingen.

Die vorliegende Arbeit hat speziell die Beeinflussung der Thermokräfte durch solche Konstitutionsänderungen zum Gegenstand der Untersuchung. Sie wurde im physikalisch-chemischen Institut der Universität Basel ausgeführt. Es sei mir an dieser Stelle gestattet, dem Leiter desselben, Herrn Prof. Dr. *A. L. Bernoulli*, für die Anregungen zu dieser Arbeit, sowie für die Bereitwilligkeit, mit der er mir die Mittel des Instituts zur Verfügung stellte, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

[1]) *A. L. Bernoulli*, Jahrb. d. Rad. u. El. **9**, 270 (1912).

[2]) *A. L. Bernoulli*, Ann. d. Phys. **33**, 690 (1910); **35**, 162 (1911); Verh. d. D. phys. Ges. **13**, 213 (1911).

[3]) *R. Schenk*, Ann. d. Phys. **32**, 261 (1910).

I. Veränderung der Thermokräfte im System Bi–Pb–Sn und speziell des Systems Bi–Sn.

Zur anfänglich geplanten Untersuchung der Thermokräfte ternärer Legierungen wurde das System Pb–Bi–Sn gewählt, weil dessen Schmelzdiagramm bereits bekannt ist[1]) und der niedrigen Schmelzpunkte seiner Komponenten wegen eine leichtere Bearbeitung ermöglicht. Die Auswahl der Legierungen erfolgte so, dass sich im gebräuchlichen Dreieck zur Darstellung der Konzentrationsverhältnisse ternärer Legierungen eine gleichmässige Verteilung ergab, wobei als Konzentrationsdifferenz jeweilen 10 At% festgesetzt wurde, um später an interessanten oder unklaren Stellen noch durch weitere Legierungen ergänzt zu werden. Die Abwägungen der einzelnen Komponenten wurden bis auf mg genau ausgeführt und entsprachen mit Abweichungen von $\pm 0{,}05$ den gewünschten At%. Dieser Fehler kann für die nachfolgenden Betrachtungen vernachlässigt werden.

Die Legierungen wurden in stumpfwinklig gebogenen, starkwandigen Glasröhren von ca. 3 mm Lichtweite, durch Hinaufziehen der Schmelze mittelst einer Luftpumpe, gegossen. Um ein Springen der Glasröhren zu verhüten, wurden diese vorher entsprechend erwärmt. Die sich bildende dünne Oxydschicht im Schmelztiegel ist für die Zusammensetzung der Schmelze praktisch ohne Belang, da sie zur Zeit des Gusses kaum mehr als 0,5% der angewandten Substanzmengen ausmachte. Nach dem Gusse wurde der Stab ohne weitere Vorsichtsmassregeln erkalten gelassen und dann am untern Schenkel der Glashülle soweit vorsichtig beraubt, um dort ringsherum eine Kerbe anzubringen, in welcher ein gereinigter Kupferdraht durch einfaches Umwickeln befestigt werden konnte. Der andere Schenkel wurde mittelst eines Korkes im durchlochten Boden eines Paraffinölbehälters von ca. 1 Liter Inhalt so befestigt, dass ungefähr 4 cm des Stabes in das Öl hineinragten. Der schief nach unten neigende Schenkel, mit dem daran befestigten Kupferdraht, ragte seitlich von oben, auf einer Länge von mindestens 4 cm, in einen gut gerührten Eisthermostaten, so dass also die untere Kontaktstelle stets auf 0^0 gehalten war. Der obere Kontakt wurde durch einen zweckmässig gebogenen Kupferdraht gebildet, der mit seinem Gewicht auf der Kuppe der gegossenen Legierung ruhte. Unmittelbar daneben war das Gefäss eines Thermometers. Das ganze Bad wurde gut gerührt und mit Gas geheizt, dessen Flamme den Temperaturen, bei denen

[1]) *G. Charpy*, C. r. **126**, 1569 (1898); s. auch *Ruer*, Metallographie, 2. Aufl. (1922).

jeweilen die Messungen erfolgten, einigermassen angepasst war, so dass während der Bestimmung der Thermokraft eine nur langsam verlaufende Temperaturänderung auftrat. Ausserdem war der Kupferdraht unmittelbar vor der Kontaktstelle mehrmals gebogen, musste also der Temperatur des Bades sehr nahe kommen. Die beiden Kontaktdrähte waren mittelst zweier von einander isolierten und gleichtemperierten Quecksilbernäpfchen an die zur Messapparatur führenden Kupferdrähte angeschlossen.

Die Bestimmung der thermoelektromotorischen Kraft (TEMK) beruhte auf dem Prinzip der Kompensation nach dem Verfahren von *Dubois-Reymond*, da andere Methoden für genauere Messungen stets den Nachteil bieten, auch den inneren (variablen!) Widerstand des Thermoelementes, sowie undefinierte Kontaktwiderstände berücksichtigen zu müssen. Als Messbrücke diente ein Kompensationsapparat der *Land- und Seekabelwerke* Köln-Nippes. Der Brückenstrom wurde vor und nach den Messungen mit einem im Institut hergestellten Normalelement geprüft, welch letzteres durch ein *Weston*-Standard-Element der *Weston-Instrument Co.* Berlin von Zeit zu Zeit kontrolliert wurde. Als Nullinstrument diente ein Spiegelgalvanometer System *Deprez-d'Arsonval* von *Hartmann & Braun*, Frankfurt a. M., dessen Empfindlichkeit, bei den gewöhnlichen Kompensationsspannungen von ca. 100 Mikrovolt, ca. 10^{-7} Volt pro Skalenteil für 200 cm Skalenabstand betrug. Der TEMK des untersuchten Metalls wurde dann positives Vorzeichen gegeben, wenn in ihm der Strom von der kalten zur warmen Lötstelle floss.

Obgleich für die Seiten des Konzentrationsdreiecks, d. h. für die drei binären Legierungsreihen, die Thermokräfte (TEMK pro Grad) durch Messungen von *Bucher*[1]), *Pélabon*[2]), *Rudolfi*[3]) und *Spadavecchia*[4]) bekannt sind, sollten diese dennoch bestimmt werden, um daraus Rückschlüsse auf meine Bestimmungsmethode ziehen zu können.

Die zuerst gemessene Legierungsreihe Sn–Bi zeigte schon bei ihren Komponenten Unstimmigkeiten. So ergab ein Bi-Stab 62,8 Mikrovolt pro Grad zwischen 0^0 und 100^0 gegen Kupfer gemessen. Ein anderer ergab 58,7, ein dritter 71,6. Da verschiedene Bestimmungen desselben Stabes stets innerhalb 1 Mikrovolt/Grad übereinstimmten, konnten diese bedeutenden Unterschiede der Werte durchaus nicht allein auf eine fehlerhafte Bestimmungsmethode zurückzuführen sein, sondern mussten in der Natur der Stäbe selbst liegen. Eine Erklärung fand sich einstweilen in der Tatsache, dass durch geringe Verunreinigungen die Thermokraft des reinen Wismuts stark herabgesetzt wird. Für die Legierung

[1]) *A. Bucher*, Z. f. anorg. Ch. **98**, 97 (1916) für Bi–Sn
[2]) *H. Pélabon*, C. r. **176**, 1305 (1923) „ Bi–Sn
[3]) *E. Rudolfi*, Z. f. anorg. Ch. **67**, 65 (1910) „ Pb–Sn
[4]) *G. Spadavecchia*, Nuovo Cim. **9**, 432 (1899) „ Bi–Sn
10, 161 (1899) „ Bi–Pb

90% Bi, 10% Sn fand ich bereits den negativen Wert: –38,5. Verglichen mit dem Werte 72,4 von *Jaeger & Diesselhorst*[1]), der wohl als sehr zuverlässig gelten kann, stimmt der höhere Wert (71,6) ja einigermassen überein.

Ferner fand ich für einen Sn-Stab 3,2 Mikrovolt/Grad, für einen zweiten 3,1, während der Wert von *Jaeger & Diesselhorst* auf Cu (als Vergleichsmetall) umgerechnet 3,0, also eine etwas bessere Übereinstimmung als bei Bi ergibt. Von anderen Autoren sind zum Teil noch höhere Werte gemessen worden[1]), so *Dewar & Fleming*: 3,1, *Noll*: 3,3, *Steele*: 3,5 und *Wagner*: 3,1. Verglichen mit den Werten von *Bucher*, die mit Hilfe der Werte von *Jaeger & Diesselhorst* von Ag auf Cu umgerechnet worden sind (+0,1 Mikrovolt/Grad), sei bemerkt, dass sein Bi-Wert: 63,8 innerhalb meiner Werte liegt und dass sein Sn-Wert: 3,2 befriedigend übereinstimmt.

Was nun den Vergleich der ganzen Legierungsreihe anbetrifft, sei vorerst erwähnt, dass die Angaben von *Bucher*[2]) in At% unrichtig sein müssen, wie dies aus seiner vermeintlichen Korrektion, betreffend die Umrechnung der Gew% des Eutektikums in At%, hervorgeht. Rechnet man nach diesem Beispiel seine scheinbaren At% in Gew% zurück, so bekommt man fast stets genau die Zahlen von 2, 4, 6, 8, 10, 20, 40, 80, 90, 97,5 Gew% Bi, die also vermuten lassen, dass er die Abwägungen der Bestandteile in diesen einfachen und systematischen Gewichtsverhältnissen ausführte. Rechnet man nun weiter diese Werte, der höchst wahrscheinlich realen Gew%, in solche von At% um, so ergeben sich für die Thermokräfte Werte, die mit den von mir erhaltenen nur unbefriedigend übereinstimmen. Das Kurvenbild (Fig. 1) zeigt nach *Bucher* beim Eutektikum einen scharfen Knickpunkt. Der nach der Sn-Seite hin gehende Ast ist stets positiv und zeigt einen nochmaligen schwächer ausgeprägten Knick. Der nach der Bi-Seite hin gehende Ast wird rasch stark negativ, um dann bei wenigen % Sn zum stark positiven Wert des Bi äusserst steil anzusteigen.

Dagegen ist die von *Pélabon*[3]) erhaltene Kurve, dem Charakter nach, der meinigen näher gelegen, verläuft zwar zwischen weniger extremen Werten und hat für 10% Sn, 90% Bi einen bereits stark positiven Wert; zudem verstehen sich die Werte als TEMK/Grad zwischen 0° und 150°.

Auf die Wiedergabe der von *Spadarecchia*[3]) erhaltenen Werte wird verzichtet, weil die Messungen zwischen 0° und Zimmertemperatur ausgeführt wurden, also, infolge der hier nicht linear verlaufenden TEMK, nicht streng vergleichbare Werte für die Thermokraft ergeben. Immerhin lässt sich schliessen, dass die Kurve auf der Sn-Seite zwi-

[1]) s. *Landolt-Börnstein*, Phys.-chem. Tabellen, S. 1209 (1912).
[2]) l. c., S. 8.
[3]) l. c., S. 8.

schen derjenigen von *Bucher* und mir zu liegen käme und dass die extremen negativen Werte der Legierungen, mit nur wenig Sn-Gehalt, denjenigen von *Bucher* nahe wären.

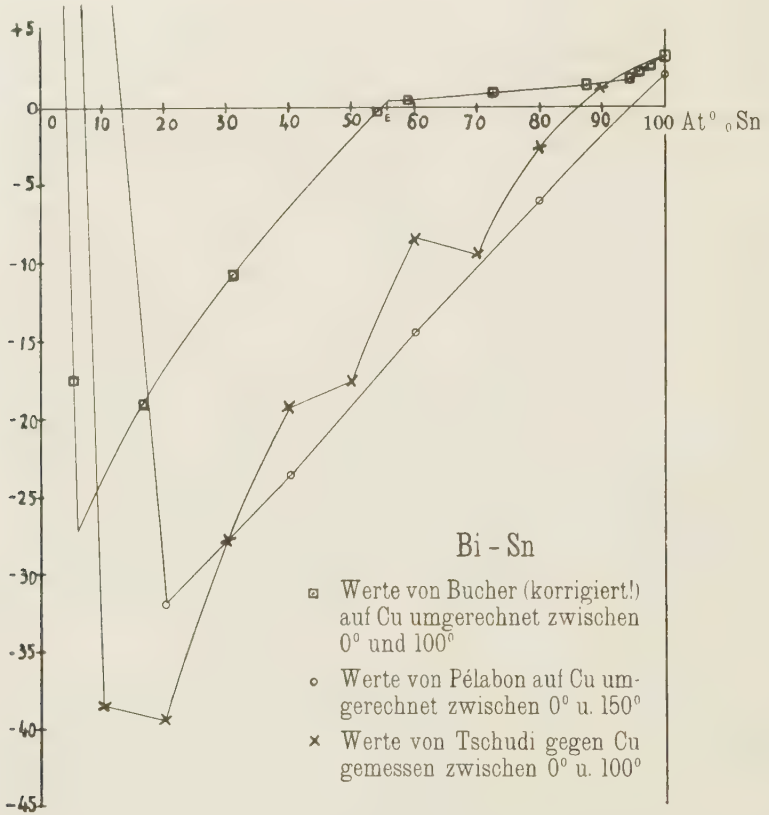

Fig. 1.
Thermokräfte in Mikrovolt/Grad.

Da in der von mir erhaltenen Kurve einige Unregelmässigkeiten waren, insbesondere bei 40% Bi, 60% Sn, kontrollierte ich die betreffenden Güsse nach einigen Tagen nochmals nach, wobei ich konstatieren musste, dass die Abweichungen nun noch grössere waren. Bei weiterer Prüfung zeigten dann sämtliche Legierungen positivere Werte, und zwar waren die Änderungen umso kleiner, je näher dem reinen Element. Die Elemente selbst waren innerhalb der Versuchsfehler unverändert. Deshalb war zu vermuten, dass sich die Struktur der Legierungen geändert haben müsse. Nach einigen Wochen wurden die Legierungen nochmals kontrolliert und eine weitere Verschiebung in positiver Richtung festgestellt. Auch die Legierungen der ersten und zweiten (soweit untersucht) Parallelreihe zur Bi–Sn-Seite des Konzentrationsdreiecks

mit 10 resp. 20% Pb Zusatz zeigten relativ dieselben Gesetzmässigkeiten (Fig. 2).

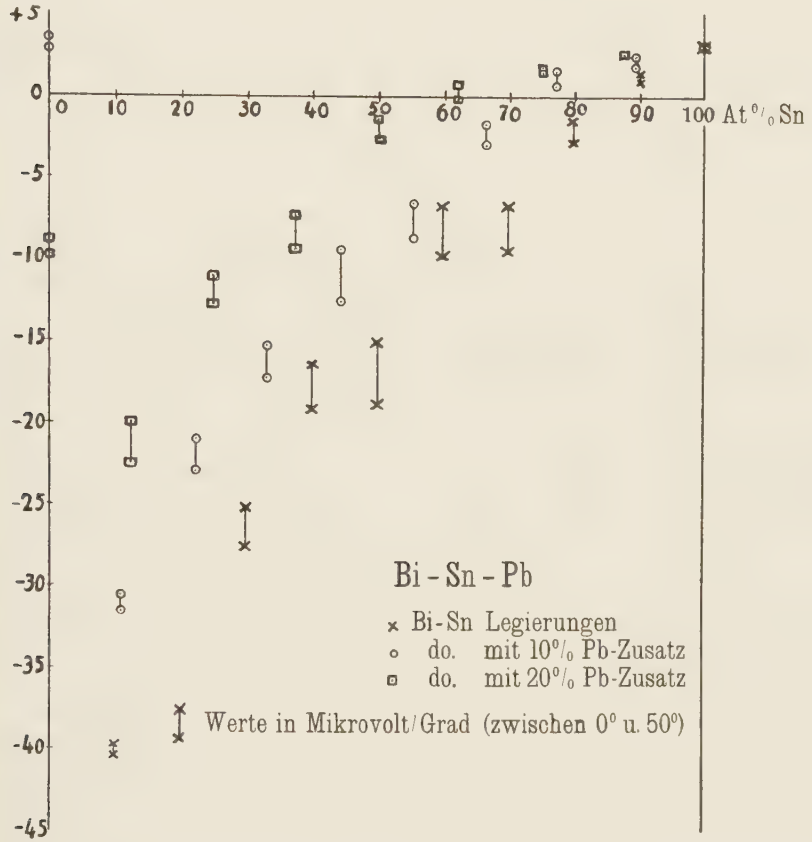

Fig. 2.

Veränderung der Thermokraft innerhalb ca. 3 Wochen bei Zimmertemperatur.

Zur nochmaligen Überprüfung dieser Erscheinung und speziell der Verhältnisse bei 40% Bi, 60% Sn wurden vier Stäbe von der Zusammensetzung (in At%):

a) 50,0% Bi 50,0% Sn
b) 44,6% Bi 55,4% Sn (Eutektikum)
c) 40,0% Bi 60,0% Sn
d) 33,3% Bi 66,7% Sn (Sn_2Bi?)

gegossen und ca. 2 Stunden (h), 4, 13 und 26 Tage (d) nachher gemessen, wobei die Werte der Tabelle 1 erhalten wurden. Sie verstehen sich als Thermokraft zwischen 0° und 50° in Mikrovolt/Grad gegen Cu.

Tabelle 1.

Zeit	a	b	c	d
ca. 2 h	−22,0	−19,6	−15,2	−11,8
4 d	−19,1	−16,9	−12,4	− 9,3
13 d	−16,8	−14,6	−10,1	− 7,6
26 d	−15,0	−13,2	− 8,8	− 6,5

Es war nun erwiesen, dass sich die Legierungen bei gewöhnlicher (Zimmer-) Temperatur langsam veränderten und dass man daher, je nach dem Zeitpunkt der stattgehabten Messung, andere Werte zu registrieren hat. Zur Erklärung dieser Erscheinung nahm ich an, dass es sich hier wahrscheinlich um eine langsame Verschiebung der Entmischungslücke, d. h. der gegenseitigen Löslichkeit der beiden Komponenten in den Mischkristallen handelt, die in diesem Falle bei Zimmertemperatur andere Werte als bei der Verfestigung der Schmelze haben muss und dass der relativ grosse positive Wert der einen Komponente diese bedeutende Veränderung der Thermokraft zur Folge hat.

Damit zusammenhängend soll auch auf die von *Bucher*, bei der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit, beobachtete Alterungserscheinung hingewiesen werden. Im Prinzip handelt es sich dabei um denselben Vorgang, einzig das zu erreichende Gleichgewicht der Löslichkeit ist ein anderes, weil diese selbst eine Funktion der Temperatur ist. Da *Bucher* seine Messungen der Thermokraft mit angelassenen Stäben vornahm, ist es nun auch begreiflich, dass seine Werte anders ausfallen mussten (vergl. Abschnitt VII, 3).

Auf die gleichen Ursachen ist noch eine andere mehrmals beobachtete Erscheinung zurückzuführen. Wurde nämlich die TEMK einer bestimmten Legierung als Funktion der Temperatur der einen Lötstelle gemessen (wobei die andere Lötstelle stets 0^0 hatte), so wichen die Werte bei aufsteigender und bei absteigender Temperatur voneinander ab. Nahmen z. B. die (absoluten) Werte der Thermokräfte bei steigender Temperatur allmählich ab, so waren rückwärts, bei fallender Temperatur, die Werte kleiner als bei steigender. Diese Beobachtung auf Fehlerhaftigkeit der Messmethode, z. B. das Nachhinken der Temperaturangaben, zurückführen zu wollen, widerlegt sich durch die andere Beobachtung, wonach bei Legierungen mit steigender Thermokraft bei steigender Temperatur, grössere Werte bei fallender Temperatur erhalten wurden. Es hinken somit nicht die Temperaturen nach, sondern es ist einfach die schon beobachtete Umwandlung zu positiveren Werten, die durch die erhöhte Temperatur ja beschleunigt wird, dafür verant-

wortlich zu machen. Als Beispiel seien die Messungen an Stäben von der Zusammensetzung (in At%):

a) 10% Pb 30% Bi 60% Sn
b) 10% Pb 20% Bi 70% Sn

in Fig. 3 graphisch wiedergegeben.

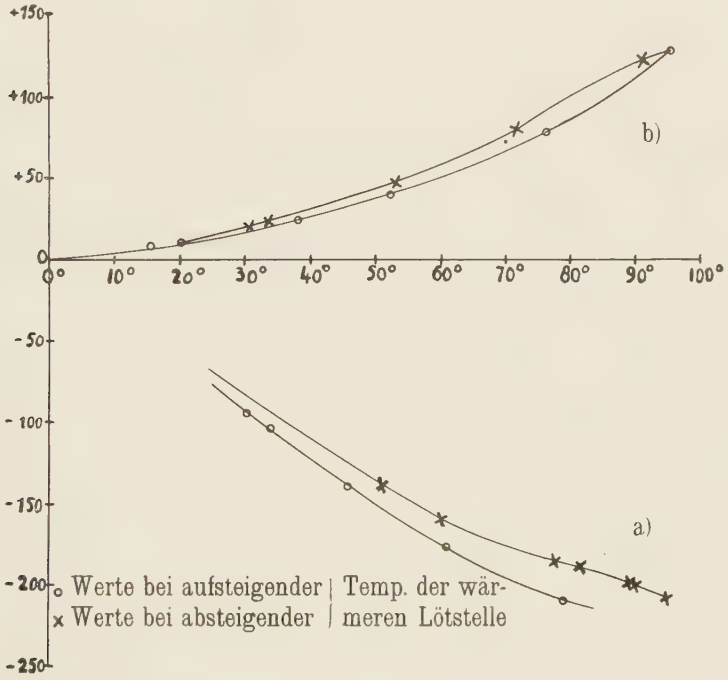

Fig. 3.

T. E. M. K. in Mikrovolt von { a) 10% Pb, 30% Bi, 60% Sn (untere Kurve). b) 10% Pb, 20% Bi, 70% Sn (obere Kurve).

Es handelt sich hier nicht um eine sog. thermoelektrische Hysteresis, wie sie *Barrett*[1]) beobachtet hat, wo wahrscheinlich die verzögerten Umwandlungen des untersuchten Ni–Mn-Stahles die Ursache sind, sondern um eine scheinbare, nicht wieder rückläufige Hysteresis, um eine einseitig verlaufende Erscheinung. Eine weitere von *Bachmetjew*[2]) erwähnte Hysteresisbeobachtung ist später von *Pinczower*[3]) als nicht bestehend erklärt worden. Jedoch ist die Möglichkeit von Hysteresisbildungen nicht ohne weiteres abzuweisen, denn wie sich aus den Untersuchungen in Abschnitt VII ergibt, lassen sich bei entsprechender Versuchsanordnung solche für bestimmte Legierungen bewerkstelligen.

[1]) *W. F. Barrett*, Phil. Mag. (5) **49**, 309 (1900).
[2]) s. *Chwolson*, Lehrb. d. Phys. IV, 1; S. 721 (1908).
[3]) *E. Pinczower*, Mitt. d. Phys. Ges. Zürich **1**, 24 (1901).

Die beobachtete Erscheinung hat übrigens Anlass gegeben, die Thermokraft nicht mehr zwischen 0° und 100° zu bestimmen, sondern nur noch zwischen 0° und 50°, wo die Umlagerungsgeschwindigkeit bedeutend geringer ist und eine präzisere Bestimmung weniger erschwert. Es muss ja darauf geachtet werden, dass der ganze Stab bei derselben Struktur bleibt, was umso besser erreicht wird, je kleiner die Temperaturdifferenz ist.

Aus den bisherigen Untersuchungen ergibt sich, dass die gemessenen Stäbe von nicht genau definierter Natur waren, ist doch die Struktur abhängig vom jeweiligen Stand der Umsetzung (hier speziell Entmischung) und ist diese Reaktion in kinetischer und statischer Hinsicht von der Temperatur abhängig. So muss auch die Art der Abkühlung diesen Vorgang beeinflussen. Ist aber die Abkühlungsgeschwindigkeit nicht definiert, so ist es auch die betreffende Legierung (in konstitutioneller Hinsicht) nach der Abkühlung nicht, was wohl die Unstimmigkeiten der erhaltenen Kurve erklären dürfte.

Diese Gründe veranlassten mich, die Untersuchungen über das ternäre System zu unterbrechen und eine Methode zu suchen, die besser definierte Zustände herzustellen erlaubt.

II. Veränderung der Thermokräfte im System Pb–Sn.

Es war mein Bestreben, durch bestimmte Abkühlungsgeschwindigkeiten, einen besser definierten Zustand der Legierungen zu erhalten. Als den am leichtesten reproduzierbaren Vorgang und die Umsetzungsgeschwindigkeit am wenigsten beeinflussend, wählte ich die momentane Abkühlung, d. h. die Abschreckung der Stäbe von bestimmten Temperaturen auf die des Zimmers, einesteils direkt vom flüssigen Zustand, andernteils nach einem langsamen Durchlaufen eines bestimmten Temperaturintervalls. Nach den bisherigen Betrachtungen sollten dann, an Hand der gemessenen Thermokräfte, Rückschlüsse auf den erreichten Zustand bei der Abschrecktemperatur ermöglicht sein.

Vorerst wurde das System Pb–Sn gewählt, bei dem nach den bisherigen Messungen eine Veränderung der Thermokraft nicht sicher konstatiert wurde. Es sollte entschieden werden, ob letztere nur durch die Gegenwart des Bi bedingt sei, oder ob nur die hohe Thermokraft desselben die Veränderungen leichter zu messen gestattet, sonst aber eine allgemeine Eigenschaft der (niedrig schmelzenden) Legierungen sei, deren Mischkristalle eine durch die Temperatur bedingte variable Zusammensetzung haben.

Die Empfindlichkeit des verwendeten Galvanometers erlaubte ohne weiteres, der gestellten Anforderung auf präzisere Bestimmung der TEMK als bisher nachzukommen. Die Temperatur der wärmeren Lötstelle konnte mit Hilfe eines geeigneten Thermometers auf 0,1 Grad genau bestimmt werden. Die kältere Lötstelle in Eis wurde stets sorg-

fältig auf Konstanz geprüft. Da die Thermokraft für die Temperaturdifferenz von 50° bestimmt wurde, beträgt der Fehler der Temperaturbestimmung 0,2%. Die gemessenen TEMK betrugen ca. 150 Mikrovolt, die auf 1 Mikrovolt sicher bestimmt werden konnten. Somit beträgt der Gesamtfehler im ungünstigsten Falle ca. 1%, d. h. bei einer durchschnittlichen Thermokraft von 3 Mikrovolt/Grad einen Fehler von ±0,03. Die Messungen ergaben aber ein bedeutend günstigeres Bild, indem sie grösstenteils auf ±0,01 Mikrovolt/Grad übereinstimmten. Der praktische Fehler kann daher zu ½% angenommen werden.

Die Herstellung der ca. 12 cm langen Metallstäbe geschah, wie bisher, durch Hochziehen der Schmelze mittelst einer Luftpumpe in sorgfältig gereinigten, aber nicht mehr gebogenen Glasröhren von ca. 3 mm Lichtweite. Das Schmelzgut war in einem Reagenzglas aus Hartglas von 15—20 mm Durchmesser und mit Paraffinöl so hoch überschichtet, dass auch die hochgezogene Schmelze im Glasrohr sich noch unter dem Ölniveau befand. Eine Oxydation konnte somit vermieden werden. Das noch einen Thermometer und einen Rührer aus Glas enthaltende Reagenzglas tauchte seinerseits in ein noch ca. 10 mm weiteres Reagenzglas, das wiederum Paraffinöl enthielt. Dadurch kam im inneren Reagenzglase ein einigermassen homogenes Temperaturgebiet zustande. Das Abschrecken geschah durch Eintauchen der bei den gewünschten Temperaturen herausgenommenen Stäbe in bereitstehendes Paraffinöl von Zimmertemperatur. Waren die Legierungen noch flüssig, so musste der untere Teil des Glasrohres mit einem Glaslöffel verschlossen werden, wobei das rasche Überführen der Stäbe etwas erschwert war.

Die Ausführung der Messungen blieb im Prinzip gleich. Als Kontaktdrähte wurden aber für alle Messungen dieselben verwendet. Im kälteren (untern) Thermostaten wurde der Kupferdraht spiralig gewunden, so dass er etwas federnd gegen das untere Ende des Stabes Kontakt bildete. Im wärmeren (oberen) Thermostaten bildete er, wie bisher, durch sein eigenes Gewicht, auf dem obern Stabende ruhend, Kontakt.

Die Zusammensetzung (in At%) der untersuchten Legierungen war folgende:

1.	100,0% Pb		
2.	90,0% Pb	10,0% Sn	
3.	80,0% Pb	20,0% Sn	
4.	70,0% Pb	30,0% Sn	
5.	57,1% Pb	42,9% Sn	(Pb_1Sn_3?)
6.	40,0% Pb	60,0% Sn	
7.	25,0% Pb	75,0% Sn	(ungefähr Eutektikum)
8.	5,0% Pb	95,0% Sn	
9.		100,0% Sn	
10.	15,0% Pb	85,0% Sn	(spätere Ergänzung)

Die durch die Abwägungen bedingten Abweichungen von diesen gewünschten At% liegen innerhalb ±0,05 und sind demnach zu vernachlässigen.

Von den Legierungen 3—9 wurde je ein Stab gegossen und aus dem noch flüssigen Zustande bei 300° auf Zimmertemperatur abgeschreckt. Für 1 und 2 wurde die Temperatur des Ölbades auf ca. 330° resp. 320° hinaufgetrieben, was infolge der leichten Brennbarkeit der entweichenden Dämpfe nicht ohne Schwierigkeiten war. Diese Reihe von Stäben sind im folgenden mit dem Index a bezeichnet. Eine zweite Serie von Stäben (mit Index b bezeichnet) aus demselben Schmelzgute wurde von 200° auf Zimmertemperatur abgeschreckt, wobei die jeweiligen Abkühlungsgeschwindigkeiten von der Giesstemperatur bis zu 200° aufgezeichnet wurden. Sie betrugen durchschnittlich 3—4 Grad pro Minute. Legierung 7 war bei 200° noch flüssig und somit eigentlich 7a und 7b identisch.

Die Messungen ergaben für die Thermokraft zwischen 0° und 50° gegen Cu die in Tabelle 2 angeführten Werte in Mikrovolt/Grad. Sie fussen auf mindestens drei Einzelmessungen, die innerhalb ±0,01 Mikrovolt/Grad übereinstimmten. Durch Vergleich der Serie a mit b ergibt sich eine befriedigende Übereinstimmung, so dass ein Unterschied in den Strukturen zwar nicht ausgeschlossen, jedoch durch Messung der Thermokraft unerkennbar erscheint. Hingegen ist der Unterschied der beiden Sn-Werte auffallend, er fordert unbedingt zu weiteren Untersuchungen auf.

Tabelle 2.

Nr.	a	b	c	a′	b′	c′
1	2,91	2,92	2,93	2,92	2,93	2,91
2	2,82	2,82	2,83	2,85	2,83	2,64
3	2,81	2,80	2,81	2,87	2,86	2,68
4	2,80	2,80	2,80	2,88	2,88	2,82
5	2,81	2,82	2,86	2,90	2,91	2,84
6	2,85	2,86	2,87	2,93	2,93	2,86
7	2,83	2,84	2,86	2,94	2,94	2,83
8	2,90	2,88	2,91	2,93	2,91	2,91
9	2,98	3,12	2,71	2,99	3,13	2,70
10	—	·	2,97	·	—	2,96

Der aus den Untersuchungen von *Rudolfi*[1]) hervorgehende einfache, geradlinige Verlauf der Thermokraft des Systems Pb–Sn kann hier keine Bestätigung finden und ist durch spätere Untersuchungen (s. Abschnitt VII, 2), in Übereinstimmung mit der Mischkristallbildung, vollends als ungenau erkannt worden, was in Berücksichtigung der weniger empfindlichen Messanordnung von *Rudolfi* verständlich ist.

[1]) l. c., S. 8.

Nach einem längeren Unterbruch von ca. 2 Monaten wurden die Untersuchungen wieder fortgesetzt und die beiden Serien Stäbe (a und b) nochmals kontrolliert. Das Resultat (mit ′ bezeichnet) ist in derselben Tabelle 2 eingetragen. Es ergibt sich, dass die Werte von 1 und 9 jeweilen befriedigend, dass auch noch 2 und 8 innerhalb der möglichen Fehler übereinstimmen, dass aber 3—7 bedeutende Abweichungen aufweisen. Anderseits stimmen die Werte der Reihe a′ und b′ annähernd überein, zeigen also dieselben Veränderungen an. Damit wird nun aber sehr wahrscheinlich gemacht, dass eine Umwandlung der Stäbe bei Zimmertemperatur stattgefunden hat. Obgleich die Änderung der Thermokraft gering ist, so ist doch deren Gesetzmässigkeit zu anerkennen.

Nach diesem Befunde wurde eine weitere Serie gegossen (mit Index c) und deren Abschrecktemperatur zu 125° gewählt, in der Annahme, dass die beobachtete Umwandlung erst unter 200° einsetze, da ja Serie a und b durch Messung nicht unterscheidbar waren. Die Werte der kurz nach dem Gusse ausgeführten Messungen sind aus Tabelle 2 zu ersehen. Mit Ausnahme von Legierung 5 und eventuell 7 fallen sie praktisch mit denen der Reihe a und b zusammen. Legierung 10 kann nicht verglichen werden, scheint aber einen zu hohen Wert zu besitzen, während Sn diesmal einen bedeutend tieferen aufweist. Es überragen damit die verschiedenen Werte des Sn diejenigen sämtlicher Thermokräfte des Systems Pb–Sn.

Dieses Ergebnis veranlasste mich, die Abkühlung vom Schmelzpunkt bis 125° als eventuell noch zu rasch anzunehmen, da ja die Thermokräfte sozusagen dieselben geblieben waren. Es wurden dann sämtliche Stäbe c während ca. 38 Stunden in einem leider nicht sehr konstanten Ölthermostaten von ca. 125° künstlich gealtert und wiederum auf Zimmertemperatur abgeschreckt. Die darauf folgenden Messungen (c′) ergaben nur für 2 und 3 bedeutende Abweichungen, während die übrigen Werte innerhalb der maximalen Fehlergrenze schwanken und deshalb keine Schlussfolgerungen zulassen. Bei der auf der Pb-Seite bis zu 30% Sn thermoelektrisch deutlich nachgewiesenen Veränderung handelt es sich wahrscheinlich um dieselbe Erscheinung, wie sie *Rosenhain & Tucker*[1]) bei mikrographischen Untersuchungen an Legierungen bis zu ca. 25% Sn-Gehalt, die sie längere Zeit auf 175° erhitzten, beobachteten und als ein nachträgliches Verschieben der Mischkristallgrenze erklärten. *Degens*[2]) hingegen glaubt, die auch thermisch beobachtbare, merkwürdige Erscheinung des Pb–Sn-Systems durch Auftreten einer Verbindung Pb_4 Sn_3 erklären zu können. Doch scheint mir die Auffassung von *Rosenhain & Tucker* eher richtig zu sein, da ja die Legierung 5 gegenüber 2 und 3 keine bedeutende Veränderung aufweist.

[1]) s. *K. Bornemann*, Die binären Metalleg. II, S. 88 (1912).
[2]) *P. N. Degens*, Z. f. anorg. Ch. **63**, 207 (1909); s. a. *Bornemann*, l. c.

Über den Zusammenhang mit der bei gewöhnlicher Temperatur beobachteten Veränderung von thermoelektrisch entgegengesetzten Sinne werde ich bei späteren Untersuchungen (in Abschnitt VII, 2) zurückkommen, wo auch die wichtigen Arbeiten von *Mazotto* Berücksichtigung finden.

Eine weitere Diskussion der Messungen, insbesondere der Legierungen mit höherem Sn-Gehalt, erscheint vorläufig nicht durchführbar, wenn man die relativ stark schwankenden Sn-Werte betrachtet.

III. Variierende Thermokräfte der festen Metalle Bi und Sn.

Als Wegleitung zur näheren Untersuchung dieser Erscheinung diente zuerst die Vermutung, dass für Sn der Umwandlungspunkt bei 161° eine Rolle spielen könnte. Aus diesem Grunde wurden vier Stäbe gegossen mit den Abschrecktemperaturen: 250°, 200°, 175° und 150°.

Tabelle 3.

Behandlung	250°	200°	175°	150°
Guss	3,00	3,01	3,12	3,05
24 h bei 125°	3,00	3,02	3,14	3,06
21 h „ 153°	3,06	3,06	3,16	3,09
24 h „ 175°	3,02	3,08	3,18	3,11
44 h „ 175°	2,99	3,03	3,13	3,04

Die in Tabelle 3 angegebenen Werte verstehen sich als Thermokraft in Mikrovolt/Grad zwischen 0° und 50° gegen Cu. Eine klare Gesetzmässigkeit in bezug auf die Abschrecktemperatur scheint jedoch nicht zu bestehen. Auf alle Fälle war aber eine Vereinheitlichung der Stäbe beim Anlassen auf einer bestimmten Temperatur zu erwarten. Deshalb wurden die vier Stäbe während 24 Stunden im Ölbad von ca. 125° gealtert. In Übereinstimmung mit der Behandlung von Stab 9c (Abschnitt II) sind jedoch die Veränderungen gering. Zur Vergrösserung der Geschwindigkeit der eventuell doch vorhandenen Umwandlung wurden die Stäbe 21 Stunden lang im Ölthermostaten von der erhöhten Temperatur 153° belassen. In der Tat ergibt sich nun ein bedeutend grösserer Zuwachs der Thermokräfte, jedoch ist eine Vereinheitlichung derselben nicht zu erkennen, da auch der höchste Wert des Stabes 175° noch zugenommen hat. Um den vermuteten Einfluss der Umwandlung nun überhaupt festzustellen, wurden die Stäbe während 24 Stunden auf 175° erhitzt. Die Messungen ergaben ein erneutes Steigen mit Ausnahme von Stab 250°, welcher mich zu einem nochmaligen Erhitzen der Stäbe bei 175°, diesmal aber während 44 Stunden, veranlasste. Die wieder gegen den Anfangswert zu laufenden Werte und die nicht erreichte Vereinheitlichung derselben lassen nun aber vermuten, dass

sich die Struktur der Stäbe während den verschiedenen Behandlungen nur scheinbar geändert habe und die Abweichungen auf die im folgenden auszuführenden andern Ursachen zurückzuführen seien.

Um jedoch den eventuellen Einfluss der Verunreinigungen richtig beurteilen zu können, wurden vorerst noch Versuche mit reinstem Zinn „*Kahlbaum*" ausgeführt. Vier Stäbe, die aus derselben Schmelze und analoger Herstellungsart wie bei den vorherigen Versuchsreihen waren, ergaben für die Abschrecktemperaturen 250°: 3,24 und 2,94, 225°: 2,83, 200°: 3,30. Die Differenzen zeigen sich hier noch weit bedeutender.

Dass auch die Unterschiede bei reinem von *Kahlbaum* bezogenen Bi nicht kleiner werden, als die bereits gefundenen, zeigen die fünf von 300° auf Zimmertemperatur abgeschreckten Stäbe deutlich: 84,6, 76,9, 70,1, 64,9 und 57,0. Es sei vollständigkeitshalber bemerkt, dass für die neueren Bestimmungen die Thermokraft zwischen 0° und 50° errechnet ist, was aber für den Vergleich der grossen Unterschiede bedeutungslos wird.

Besonders hervorgehoben sei ein Bi-Stab von sehr hoher TEMK, deren Verlauf ich zwischen 0° und 100° bestimmte (s. Tab. 4). Interessant ist die deutliche Abnahme der Thermokraft (TK) bei steigender Temperatur (T), da bei den niedrigere Werte aufweisenden Stäben eher eine leichte Zunahme zu konstatieren ist. Es handelt sich hier wahrscheinlich um einen beinahe reinen sog. Einkristallstab, waren doch die Bruchflächen des sehr zerbrechlichen Stabes alle parallel gerichtet. Leider wurden die Bruchstücke ohne weitere Untersuchung wieder eingeschmolzen.

Tabelle 4.

T	TEMK	TK
17,8	2098	117,8
34,6	4010	115,9
51,7	5950	115,1
74,0	8393	113,4
95,8	10720	111,9
95,6	10697	111,9
74,4	8438	113,4
51,6	5940	115,1
51,8	5965	115,1

Messungen von *Perrot*[1]) an einzelnen Bi-Kristallen haben ergeben, dass je nach der Lage derselben verschiedene Thermokräfte resultieren. Ebenso konstatierten *Lownds*[2]) und *Borelius & Lindh*[3]) verschiedene Werte der Thermokraft, wenn parallel oder senkrecht zur Hauptachse

[1]) *L. Perrot*, C. r. **126**, 1194 (1898).
[2]) *L. Lownds*, Ann. d. Phys. **6**, 146, (1901); **9**, 677 (1902).
[3]) *Borelius* und *Lindh*, Ann. d. Phys. **51**, 607 (1916); **53**, 97 (1917).

des Kristalls gemessen wurde. Auch *Jordan*[1]) weist bei seinen Messungen über den *Peltier*effekt auf die analogen Ergebnisse von *Perrot* hin. Nach Messungen von *Beckmann*[2]) hat auch der *Hall*effekt je nach Achsenrichtung verschiedene Werte. In demselben Zusammenhange stehen die Messungen von *Kaye & Roberts*[3]) über die verschiedene thermische Leitfähigkeit parallel und senkrecht der Hauptachse eines Bi-Kristalls.

Die Kenntnis dieses verschiedenen Verhaltens des rhomboedrischen Bi-Kristalls ergibt nun eine Erklärung für die auftretenden Unterschiede bei der Bestimmung der Thermokraft an gewöhnlichen Bi-Stäben. Die TEMK ist, ausser der eventuellen Kontaktpotentiale an der Berührungsstelle (sog. Lötstelle) zweier Metalle, nicht als eine Funktion der Temperatur der Lötstellen, sondern als Summe der Einzelpotentiale sämtlicher Kristalle längs dem Temperaturgefälle aufzufassen (vergl. auch Abschnitt VI). Dabei spielt nicht die Zahl (oder auch Korngrösse) der Kristalle eine Hauptrolle, sondern deren räumliche Anordnung der Hauptachsen in bezug auf die Richtung des Temperaturgefälles. Natürlich ändert sich dann das Gesamtpotential, wenn das Temperaturgefälle zwischen beiden Lötstellen eine andere Verteilung über die verschieden gelagerten Strukturelemente erfährt (s. Abschnitt IV).

Nach der namentlich von *Thomson* ausgearbeiteten thermodynamischen Theorie der TEMK ist die elektrische Arbeit eines Thermoelementes dem Gesamtwärmeverlust desselben gleich, oder umgekehrt, muss die Gesamtwärmeerzeugung bei Stromdurchgang gleich der aufgewandten elektrischen Arbeit sein. An den Lötstellen von der Temperatur T_1 resp. T_2 werden hiebei pro Coulomb die Wärmemengen π_1 und π_2 erzeugt resp. aufgenommen (sog. *Peltier*wärmen). Im Temperaturgefälle $\frac{dT}{dx}$ der Leiter 1 resp. 2 wird pro Coulomb und pro Grad Temperaturdifferenz eine (positive oder negative) Wärmemenge σ_1 resp. σ_2 erzeugt (sog. *Thomson*wärme). Daraus ergibt sich zwischen T_1 und T_2 eine elektrische Arbeit pro Coulomb von:

$$E = \pi_2 - \pi_1 + \int_{T_1}^{T_2} \sigma_2 \, dT - \int_{T_1}^{T_2} \sigma_1 \, dT \qquad 1)$$

oder differenziert:

$$\frac{dE}{dT} = e = \frac{d\pi}{dT} + \sigma_2 - \sigma_1 \qquad 2)$$

Für reversible Prozesse gilt nun $\sum \frac{Q}{T} = 0$

woraus für 1) folgt

$$\frac{\pi_2}{T} - \frac{\pi_1}{T} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\sigma_2}{T} \, dT - \int_{T_1}^{T_2} \frac{\sigma_1}{T} \, dT = 0 \quad \text{oder} \quad \frac{d\pi/T}{dT} + \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{T} = 0 \qquad 3)$$

[1]) *F. W. Jordan*, Phil. Mag. **21**, 454 (1911).

[2]) s. *P. Suter*, Die Elektronentheorie, S. 95 (1920).

[3]) s. *W. Guertler*, Metallographie II, 2, 6: Die therm. Leitfähigkeit, S. 129 (1923).

Durch Kombination von 2) und 3) ergeben sich die wichtigen Formeln:

$$e = \frac{\pi}{T} \qquad 4)$$

$$\frac{de}{dT} = \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{T} \qquad 5)$$

Fasst man also die TEMK als Summe der dem *Peltier*- und *Thomson*-effekt entsprechenden Potentiale auf (Gl. 1), so wären die variierenden Thermokraftwerte des Bi durch verschiedene Werte des *Thomson*-effektes bedingt. Dies ist jedoch nur richtig, wenn erwiesen wird, dass an der Berührungsstelle zweier, in bezug auf die Hauptachsen, aufeinander senkrecht stehender Kristalle kein *Peltier*effekt auftritt. Nach der Formel 4) sind bei einem einzelnen Kristall für verschiedene Achsenrichtung verschiedene Werte des *Peltier*effektes zu erwarten und solche auch von *Borelius & Lindh*[1]) gefunden worden, woraus sich schliessen lässt, dass auch zwischen zwei verschieden gelagerten Kristallen desselben Metalles ein *Peltier*effekt auftreten müsste. Es dürfte das Ergebnis eines entsprechenden, direkten Versuchs von besonderem Interesse für die von *Baedeker*[2]) entwickelte Elektronendampfdrucktheorie sein, wonach ein negatives Resultat zu erwarten ist. Sollte sich hingegen der vermutete Effekt bestätigen, so müsste die durch die verschiedene Elektronenbeweglichkeit verursachte Differenz Anregung zu einer etwas abgeänderten Auffassung bieten (s. auch Abschnitt V).

Die für Bi aufgestellte Erklärung der verschiedenen Thermokraftwerte lässt sich nun prinzipiell auch auf das Sn übertragen, da dieses Metall tetragonal (und rhombisch) kristallisiert, also ebenfalls thermoelektrisch anisotrop sein kann. So haben auch *Grüneisen & Goens*[3]) die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit und der elastischen Konstanten von der Hauptachsenrichtung in Zn- und Cd-Einkristallstäben erkannt. Dagegen werden bei einem regulär kristallisierenden Metall, wie z. B. Pb, infolge der isotropen Eigenschaften, keine Differenzen auftreten, was mit den gemachten Messungen im Einklang steht.

Es würden also die Thermokräfte bei nicht regulär kristallisierenden Metallen innerhalb zweier Grenzwerte variieren, die je nach der Natur des untersuchten Metalls mehr oder minder weit auseinanderliegen. Ein bestimmter konstanter Wert ist insofern nicht erreichbar, als im allgemeinen eine bestimmte kristalline Anordnung nicht vorliegt.

Ob jedoch die beim Sn wahrgenommenen Unterschiede verschiedener Stäbe, sowie die Schwankungen desselben Stabes (Tab. 3), *allein* auf die verschiedene Kristallanordnung resp. Temperaturverteilung

[1]) *Borelius* und *Lindh*, Ann. d. Phys. **53**, 97 (1917).
[2]) s. *K. Baedeker*, Die elektr. Ersch. in met. Leitern (1911).
[3]) *Grüneisen* und *Goens*, Phys. Zeitschr. **24**, 506 (1923).

des Stabes, infolge nicht genau definierter Lage in der Apparatur zurückzuführen sei, wird durch entsprechende Versuche in Abschnitt VII, 1 nochmals untersucht werden.

Es sei hier der sonst allgemein üblichen Erklärung, die die variierenden Werte der Thermokräfte verschiedener Autoren auf verschiedene Reinheitsgrade der Metalle zurückführt, ihre Berechtigung durchaus nicht abgesprochen. Doch sie allein ist nicht ausreichend, denn Metallstäbe, die aus demselben Schmelzgute gegossen worden sind und daher dieselben Verunreinigungen enthalten müssten, zeigen verschiedene Werte; so die schon erwähnten vier Sn „*Kahlbaum*" Stäbe (S. 19), ferner die vier Sn-Stäbe der Tab. 3. Aus *einem* Schmelzgute gegossen sind auch die Stäbe 9a, 9b und 9c (Abschn. II), weiterhin die fünf Bi-Stäbe auf S. 19.

Um den durch die kristalline, anisotrope Beschaffenheit bedingten Zufallswerten zu entgehen, wären Messungen an abgeschreckten Stäben denkbar, die infolge der dadurch entstehenden Kleinheit der Kristalle (resp. dem Gesetze der grossen Zahlen gemäss) Mittelwerte (innerhalb kleinerer Grenzen) geben müssten. Meine bisherigen Messungen ergaben aber nicht nur für Bi, sondern auch für Sn noch deutliche Unterschiede.

Es erscheint daher die Herstellung thermoelektrisch homogener Metallstäbe selbst durch Abschreckung nicht befriedigend erreicht zu werden. Im Hinblick auf die hier besonders stark auftretenden Spannungserscheinungen bei der Erstarrung und Abkühlung ist dies jedoch nicht sehr verwunderlich, sind doch die Thermokräfte auch durch Druckkräfte beeinflussbar, wie *Wagner*[1]) und *Siegel*[2]), der auch auf die Arbeiten von *Descoudres*, *Agricola* und *Hörig* hinweist, durch direkte Messung gefunden haben.

Zu ähnlicher Ansicht sind auch *Borelius & Lindh*[3]) bei ihren variierenden Messergebnissen an Bi gekommen. Sie wurden hiezu durch die Beobachtungen von *Geipel*[4]), über den Einfluss der Struktur auf den Wechsel-, Gleich-Stromeffekt an Bi-, Sb- und Te-Drähten, angeregt und messen dem Einfluss der von *Jänecke*[5]), *Cohen & Moesveld*[6]) gefundenen allotropen Umwandlungen bei Bi, Sn u. a. weniger Bedeutung zu, ja glauben sogar, dass die Beobachtungen von diesen durch solche Spannungserscheinungen und daraus entstandenen Veränderungen der Dichte verursacht worden seien.

Es sei betont, dass eine eventuelle Umwandlung stark verzögert erscheinen kann. Ist sie aber einmal eingetreten, so sollte der weitere Verlauf, meiner Ansicht nach, auch durch Messung der Thermokraft

[1]) *E. Wagner*, Ann. d. Phys. **27**, 955 (1908).
[2]) *E. Siegel*, Ann. d. Phys. **38**, 588 (1912).
[3]) *Borelius* und *Lindh*, Ann. d. Phys. **51**, 607 (1916).
[4]) *H. Geipel*, Ann. d. Phys. **38**, 149 (1912).
[5]) *Jänecke*, Z. f. phys. Ch. **90**, 313 (1915).
[6]) *Cohen* und *Moesveld*, Z. f. phys. Ch. **85**, 419 (1913).

bemerkbar sein, insofern diese verschiedene Werte für die verschiedenen Modifikationen aufweist, was aber, meinen bisherigen Untersuchungen nach, nicht anzunehmen ist.

Eine in dieser Beziehung positive Arbeit liegt jedoch von *Werner*[1]) vor, der die TEMK des Sn bis zum Schmelzpunkte untersuchte und bei 161° einen Knick in der Kurve zu beobachten glaubt. Leider gibt er keine absoluten Werte an, sondern nur die Galvanometerausschläge in cm, woraus hervorgeht, dass ein eventueller Knick schon allein durch die Änderung des Widerstandes verursacht werden könnte und dass die Spannung somit nicht proportional dem Ausschlag des Instrumentes gesetzt werden darf. Aus dem angegebenen Zahlenmaterial lässt sich immerhin der Gang des Temperaturkoeffizienten $\frac{dE}{dT}$ (in cm-Ausschlag) verfolgen, der, innerhalb einer gewissen Fehlergrenze, für steigende Temperatur eine steigende Tendenz aufweist. Der Unterschied des Temperaturkoeffizientenganges vor und nach der kritischen Umwandlungstemperatur liegt nun aber innerhalb dieser Fehlergrenze, so dass ein Knick der TEMK-Kurve an dieser Stelle sehr fraglich erscheint. Wenn auch der Temperaturkoeffizient oberhalb 161° allmählich stärker ansteigt als unterhalb dieser Temperatur, so ist dies noch kein Beweis für die Umwandlung, denn auch dieselbe Modifikation eines Elementes kann eine progressive Steigerung des Temperaturkoeffizienten aufweisen. Eine einwandfreie Feststellung über die Natur der progressiven Steigerung ergäbe erst die Ableitung von e, also $\frac{d^2E}{dT^2}$, die für eine veränderte Thermokraftfunktion einen Sprung beim kritischen Punkte aufweisen würde. Leider lässt sich, wie schon ausgeführt, der zu geringen Genauigkeit wegen eine solche Prüfung nicht durchführen.

Es ist allerdings denkbar, dass, wenn die beobachtete, sprunghafte Dichteänderung bei einer bestimmten Temperatur auf das Auftreten einer neuen Modifikation zurückführbar ist, diese indirekt, durch die auftretenden Spannungs- und Druckänderungen des festen Metalls, eine Veränderung der Thermokraft verursachen könnte. Dann wird aber schon $\frac{dE}{dT}$ eine sprunghafte Änderung aufweisen müssen und nicht erst $\frac{d^2E}{dT^2}$.

Bevor ich die Untersuchungen an festen Metallen weiterführte, versuchte ich festzustellen, ob sich die besprochenen Schwierigkeiten durch Anwendung der kristallosen, d. h. der flüssigen Phase, befriedigend überwinden liessen. Zugleich sollte weiteres Material zur Bestätigung der bisher entwickelten Anschauungen gewonnen werden.

[1]) *M. Werner*, Z. f. anorg. Ch. **83**, 275 (1913).

IV. Thermokräfte der flüssigen Metalle Bi, Sn und Pb.

Für die Gestaltung der zu diesen Messungen notwendigen Apparatur waren namentlich folgende Prinzipien massgebend: Erstens soll es möglich sein, das zu untersuchende Metall zwischen beiden Kontaktstellen vollständig flüssig zu haben und sollen letztere einen entsprechenden Abstand besitzen, um eine genügende Temperaturerniedrigung des Zwischenstückes zu ermöglichen, selbst wenn sie noch im flüssigen Zustande sind. Dazu sind prinzipiell drei innig miteinander verbundene Thermostaten erforderlich. Zweitens soll das Metall vor Oxydation geschützt sein. Drittens soll ein einheitliches Schmelzgut verwendet werden können.

Als Thermostaten wurden solche mit elektrischer Heizung verwendet, teils waren sie, mangels einer geeigneten Flüssigkeit, mit Metallfeilicht gefüllt und mit Asbest gut abgedichtet, teils, um eine Beobachtung der Schmelze zu ermöglichen, bestanden sie aus einem System ineinanderstehender Glasröhren mit bifilar (Verhinderung des Einflusses eines magnetischen Feldes auf die Thermokraft) gewickelter Heizspirale. Diese Thermostaten arbeiteten befriedigend, wenn dafür Sorge getragen wurde, dass die als Isolation wirkenden Luftschichten vollständig in Ruhe blieben. Sie erwiesen sich, gegenüber den Thermostaten mit Metallfeilichtfüllung, innerhalb einiger Grade als viel weniger empfindlich für die geringen Strom-, resp. Spannungsschwankungen, wie sie selbst bei Heizung mit der Instituts-Akkumulatorenbatterie auftraten. Dafür vollzogen sich aber die kleinen Temperaturschwankungen, der geringen (Wärme-)Masse wegen, viel schneller, was wiederum die präzise Messung der TEMK erschwerte.

Die Oxydation des Metalls durch Überschichten mit flüssigen Salzen zu verhindern, wäre hier höchstens mit dem niedrig schmelzenden Gemisch von reinem Natrium- und Kaliumnitrat auszuführen. Jedoch erwies sich dieses als relativ stark oxydierend, also durchaus nicht schützend. Zudem würde dessen Leitfähigkeit störend wirken. Besser ist Paraffin, leider verkohlt es an der Luft bei höheren Temperaturen und muss daher in einer Schutzatmosphäre verwendet werden.

Um die Apparatur mit demselben Schmelzgute füllen zu können, wurde ein gegabeltes Glasrohr verwendet und in den drei Thermostaten so angeordent, wie es Fig. 4 zeigt. Nach dem Verdrängen der Luft mit Wasserstoff wurde erst Paraffin und hierauf das flüssige Metall mittelst Luftpumpe eingesogen. Nach dem Festwerden des Metalls im untern Teil des Glasrohres konnte die Verbindung mit der Wasserstoffatmosphäre wieder hergestellt werden.

Zur Messung der Temperatur der Lötstellen wurden anfänglich gewöhnliche Laboratoriumsthermometer verwendet, deren Korrektion für das in Frage kommende Temperaturgebiet durch Eichung mit den

Schmelzpunkten der Metalle Sn, Bi und Pb geschah. Leider erwiesen sie sich jedoch als unzuverlässig, da das oft tagelange Verweilen bei höheren Temperaturen Abweichungen der Angaben von mehreren Graden veranlasste. Auch sog. Stabthermometer, deren Eichkurven befriedigend übereinstimmten, zeigten später Unterschiede bis zu zehn (!) Graden.

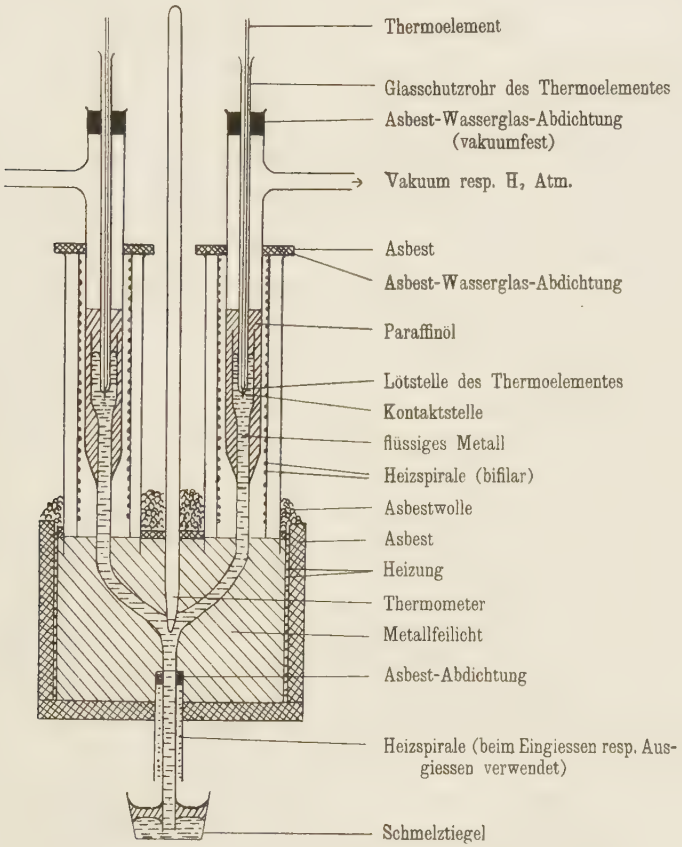

Fig. 4.

Als Kontaktdraht zur Messung der Thermokraft wurde bisher Kupfer verwendet. Bei den flüssigen Metallen ist dies jedoch zu vermeiden, da das Cu aufgelöst und die Schmelze demnach verunreinigt wird, ja sogar Unterbrechung des Kontaktes eintreten kann. Versuche, Kohle als Zwischenglied zu verwenden, sei es durch Berussen des Drahtes oder als Verbindungsstück in einem Glasröhrchen, verliefen unbefriedigend, indem die Abdichtung ungenügend war oder aber Kontaktschwierigkeiten und unbestimmte Temperaturgefälle auftraten. Die Möglichkeit, der Verunreinigung des zu untersuchenden Metalls dadurch

zu steuern, dass man dasselbe, entgegen der Diffusion, nach den Lötstellen hin fliessen lässt, scheitert an der grossen Kapillardepression der flüssigen Metalle in Öl und führt leicht zu Unterbrechungen des Kontaktes. Natürlich braucht ein genügend weites Rohr sehr grosse Metallmengen, da ja die Versuchsdauer mehrere Stunden (und oft Tage) beträgt. Daraufhin wurden Metalle ausgewählt, die leicht in Drahtform herstellbar sind und sich mit den zu untersuchenden Metallen nicht legieren. Für Pb und Bi kommt Fe in Betracht, während für Sn kein Metall gefunden wurde, das sich nicht mit ihm legiert.

Zur Vereinfachung der Messanordnung dachte ich diesen Kontaktdraht zugleich als den einen Draht der zur Temperaturmessung notwendig gewordenen Thermoelemente zu verwenden. Als zweiten Draht Cu zu wählen, wodurch eine direkte Umrechnung der Thermokräfte gegen Cu möglich gewesen wäre, ist nicht von Vorteil, da die Temperaturmessung des Cu-Fe-Thermoelementes im zu untersuchenden Gebiete sehr unempfindlich ist. Bessere Resultate ergibt die Kombination mit Konstantan. Um einen gasdichten Abschluss zu erhalten, wurde das über die Lötstelle hinaus verlängerte und in die Schmelze tauchende Stück des Fe-drahtes in das Glasschutzrohr eingeschmolzen. Die Enden der Thermoelementdrähte tauchten in voneinander isolierte Quecksilbernäpfchen, die durch schmelzendes Eis stets auf 0^0 gehalten waren. Durch zwei zum Kompensationsapparat führende Cu-drähte konnte nun, je nach der Kombination von zwei der vier Kontaktstellen, entweder die Temperatur der Lötstellen oder die TEMK des zu untersuchenden Metalls bestimmt werden.

Die Eichung des Fe-Konstantan-Thermoelementes ergab für die Schmelzpunkte von reinem Sn und Pb, sowie des für den Barometerstand von 747 mm korrigierten Siedepunktes von Schwefel, die in Tab. 5 zusammengestellten Werte in Mikrovolt. Für Bi ergibt sich dann umgekehrt eine berechnete Schmelztemperatur von 271,3, welche sich den verschiedenen Angaben gut einordnet.

Tabelle 5.

	T	TEMK	TK
Sn	231,8	12275	52,95
Pb	327,4	17300	52,84
S	443,8	23360	52,64
Bi	271,3	14350	52,90

Zur Ausführung der Messungen waren folgende Gesichtspunkte massgebend: Es sollte festgestellt werden, ob die Thermokräfte der flüssigen Phase leicht reproduzierbare Werte ergeben. Weiterhin sollte, in Berücksichtigung der bisherigen Ausführungen, die Thermokraft bei konstanter Temperatur der Lötstellen von der Verteilung des Temperaturgefälles im verfestigten Mittelleiterstück beeinflusst werden, insofern es sich nicht um ein thermoelektrisch isotropes Metall handelt. Anderseits sollte dann bei vollständig flüssigem Leiter keine Änderung bemerkbar sein.

Die bei Bi ausgeführten Messungen ergaben in der Tat eine Bestätigung dieser Ansicht. Die in Tab. 6 eingetragenen Werte verstehen sich als Thermokraft in Mikrovolt/Grad (TK) zwischen 285° und 340° gegen Eisen (Blumendraht „*Kahlbaum*") gemessen bei der nebenstehenden Temperatur (T) des Mittelleiterthermostaten. Diese entspricht, wegen dem sich bildenden Temperaturgefälle, natürlich nicht genau der Temperatur des Metalles im Glasrohr, was aber für das Ergebnis der Beobachtungen von geringerer Bedeutung ist. Erwähnt sei, dass wahrscheinlich bei Kristallisation einer grösseren Menge des Metalls, die TEMK, der raschen Änderungen wegen, nicht genau bestimmt werden konnten, dass aber ihr Verlauf richtig wiedergegeben ist. Dass die Werte selbst entgegengesetzt werden können, geht deutlich aus Tab. 7 hervor. Sie wurden erhalten bei einem Versuch gegen Cu mit Kohle als Zwischenkontaktstück, sind daher von anderer Grösse, geben aber immerhin den Verlauf der Veränderung richtig wieder, da ja die Lötstellen auf denselben Temperaturen gehalten waren, nämlich 275° resp. 335°. Die Kontaktdrähte wurden aber mit der Zeit, mangels genügender Abdichtung, durch Bi verunreinigt, was die Inkonstanz der Werte für die flüssige Phase erklären dürfte.

Tabelle 6.

T	TK	T	TK
342	0,6	265	0,6
335	0,6	257	0,7
320	0,6	251	0,4
305	0,6	225	8,1
290	0,6	202	10,2
277	0,6	190	11,9
268	0,6	178	13,9
257	1,3		
250	0,3	223	7,2
240	3,6	234	4,2
233	4,9	248	1,0
222	5,3	256	0,8
213	5,4	262	0,7
201	6,0	268	0,5
185	6,4	273	0,6
		279	0,6
320	0,6	288	0,6

Tabelle 7.

T	TK	T	TK
271	3,7	258	3,6
266	3,7	249	5,0
240	1,3	243	3,3
235	0,8	234	0,3
228	0,0	228	−0,3
224	−0,5	223	−1,6
220	−1,0	216	−3,6
		210	−4,6
269	3,7		
273	3,7	270	3,5
		271	3,5
323	3,5	308	3,4
306	3,5	341	3,3
271	3,5	345	3,3
268	3,5		

Über die Veränderungen, die eintreten, wenn der ganze Leiter fest ist, orientiert Tab. 8. Die Werte verstehen sich als Thermokraft zwischen 180° und 230° gegen Fe bei der nebenstehenden Temperatur des Mittelleiterthermostaten. Damit ist auch erwiesen, dass verschiedene Verteilung desselben Temperaturgefälles über die verschieden

gelagerten Strukturelemente eines anisotropen Leiters verschiedene Thermokräfte erzeugen kann (vergl. *Benedicks*effekt Abschnitt VI).

Tabelle 8.

T	TK
32	82
63	75
80	72
97	69
118	65
145	63
208	56
219	55

Besonders auffallend ist der grosse Unterschied der Thermokraft im flüssigen und kristallisierten Zustande. Er ermöglicht die Veränderung beim Verfestigen des Mittelleiters so deutlich wahrzunehmen. Es sei hier zwar nochmals betont, dass nicht der Absolutwert, sondern der Unterschied der beiden Grenzwerte anisotroper Kristalle, die beobachteten Abweichungen bedingen sollen.

Beim Sn, das bedeutend kleinere Thermokräfte aufweist, kann der Unterschied natürlich nicht so gross sein und deshalb nur geringe Abweichungen bedingen. Wie Tab. 9 zeigt, ist jedoch der Einfluss des festen Mittelleiters erkennbar. Die Werte verstehen sich als Thermokraft zwischen 250° und 300° gegen Fe gemessen. Die Beeinflussung der Resultate durch die, infolge der Temperaturschwankungen, erschwerten Messungen zeigt sich hier noch weit ungünstiger als beim Bi, indem selbst die Angaben in 0,1 Mikrovolt/Grad nicht als sicher erscheinen. Die nach Beendigung des Versuches konstatierte Verzinnung des einen Kontaktdrahtes dürfte ebenfalls eine gewisse Beeinflussung ausgeübt haben.

Tabelle 9.

T	TK	T	TK
247	2,0	121	1,8
238	2,0	141	1,9
221	1,9	159	1,9
208	1,9	166	1,9
187	1,9	175	2,0
176	1,8	185	2,0
169	1,9	195	1,9
156	1,8	205	2,0
148	1,8	224	2,0
97	1,7	234	2,0
		252	2,1
35	1,5	277	2,1
73	1,7	305	2,1
106	1,8		

Leider sind dies nicht die einzigen Schwierigkeiten, die teils durch Verbesserung der Apparatur weiter einzuschränken wären. Bei Temperaturen oberhalb 350° beginnt nämlich das Glas rasch merkbar leitfähig zu werden, wie ich erstmals bei einer Ableitung des Heizstromes durch den Kompensationsapparat beobachtete. Diese Leitfähigkeit wäre bei Temperaturen unterhalb 400° nicht sehr bedenklich, da sie gegenüber der des Metalls im Glasrohr zu vernachlässigen oder doch von nur schwach einseitiger Beeinflussung wäre. Dagegen erlaubte sie mir, variable Potentialdifferenzen in der Grösse von 0,2 bis 0,4 Volt(!) zwischen Metall und Glas zu konstatieren, auch nach Beseitigung einer eventuellen Einwirkung durch den Heizstrom, indem die fragliche Glasstrecke von den Heizdrähten durch Luft isoliert wurde. War eine mit

Wechselstrom gespeiste Heizspirale direkt auf dem Glasrohr aufgewickelt, das zur Bestimmung der Potentialdifferenz diente, so konnte selbst unter 400° je nach dem Zeitpunkt der Galvanometereinschaltung, d. h. je nach der Wechselstromrichtung, ein verstärkter Ausschlag nach rechts oder links beobachtet werden, bis sich schliesslich ein Mittelwert einstellte. Es funktionierte dabei das Galvanometer im Momente des Stromschlusses als ballistisches, um sich dann bei anhaltendem Stromschluss dem vorhandenen Gleichstrom entsprechend einzustellen. Dass dieser nicht dem Heizstrom eingelagert war, konnte beim Umpolen desselben leicht erkannt werden. Bei weiteren Untersuchungen zeigte sich dann aus der Abhängigkeit des Potentials vom Temperaturgefälle, dass dieses nicht allein massgebend ist und Umsetzungen zwischen Glas und Metall eine Rolle spielen können.

In einer Arbeit von *Weissenberger*[1]) glaube ich für die gemachten Beobachtungen eine Erklärung gefunden zu haben. Der betreffende untersuchte die Thermokraft und Leitfähigkeit sogenannter variabler Leiter, worunter auch die von Natronglas. Als Thermokraft gegen Platin fand er hiefür 2,9 Millivolt. Die Messungen wurden aber durch starke Polarisationserscheinungen erschwert. Er bestimmte hierauf die Polarisationsspannung zu 0,3 Volt und erkannte infolge gewisser zeitlicher Veränderungen, dass das Glas sowohl elektrolytisch als metallisch leitend sein müsse. Als unterste Temperaturgrenze der Messbarkeit dieser Erscheinungen nimmt er 350° an.

Die Erkenntnis, dass leicht reproduzierbare Werte für flüssige Metalle mit der eingeschlagenen Untersuchungsmethode nicht erhältlich sind, drängt sich mehr und mehr auf. Die bedeutende Einschränkung der Anwendungsmöglichkeit von Glasapparaten nur für Temperaturen unterhalb 400°, sowie für Metalle resp. Legierungen, die keine Löslichkeit für ein drittes Metall ergäben, würden ein weiteres Ausarbeiten in dieser Richtung kaum lohnend gestalten. Zudem beanspruchen die Messungen, der kleinen TEMK flüssiger Metalle wegen, eine besondere Sorgfalt.

Messungen bei flüssigen Pb, die mittelst grösserer Thermostaten so sorgfältig als möglich ausgeführt wurden, zeigten Veränderungen, die wohl nicht zu verhindern gewesen wären (eventuell durch Einfluss des dennoch etwas löslichen Fe-drahtes oder auch der Umsetzung von Pb mit Glas). Immerhin ist die erwartete Unabhängigkeit der Thermokraft, in bezug auf die variierende Anordnung desselben Temperaturgefälles im Mittelleiter, sehr wahrscheinlich gemacht worden. Die Werte für die Thermokraft zwischen 345° und 390° sind in Tabelle 10 eingetragen unter gleichzeitiger Angabe der Beobachtungstage, um die zeitliche Veränderung der Thermokraft zu erkennen, die dann die

[1]) *A. Weissenberger*, Ann. d. Phys. **49**, 481 (1916).

scheinbare Veränderung beim verfestigten Mittelleiter zu korrigieren gestattet. Ein weiterer Versuch, bei dem ein bedeutend rascheres Abkühlen des Mittelleiters vorgenommen und zwischen den konstanten Lötstellentemperaturen von siedendem Schwefel (444°) resp. Anthracen (351°) ausgeführt wurde, ergab dasselbe Resultat. Es wurde hiebei die Temperatur des Mittelleiters gar nicht bestimmt. Er wurde direkt elektrisch geheizt und mit Asbest bedeckt. War der Leiter flüssig geworden, so wurde gemessen, die Heizung (Wechselstrom) abgestellt und der Asbest entfernt, so dass seine Temperatur rasch gegen die des Zimmers abfiel. Eine Veränderung von mehr als 1% des Wertes, also innerhalb der Messfehler, konnte nicht wahrgenommen werden. Nach dem Abkühlen wurde wieder geheizt, wobei die Thermokraft bis zum Schmelzpunkt konstant blieb; beim Schmelzen traten dann kleinere Schwankungen auf, die auf Konvektionsströme des flüssigen Metalls oder andere, schon angedeutete Ursachen zurückzuführen sind.

Tabelle 10.

Zeit	T	TK
1. Tag		
Nm	345	1,89
	346	1,91
	343	1,90
2. Tag		
Vm	346	1,96
	345	1,96
	342	1,97
	342	1,97
	332	1,97
	280	1,96
Nm	213	1,99
	187	2,01
	50	2,00
	36	1,99
3. Tag		
Vm	33	2,08
	34	2,07

Zusammenfassend ergibt sich, dass die bei höheren Temperaturen erschwerten Messungen aus verschiedenartigen Gründen eine entsprechend geringere Genauigkeit, als bisher, für die Thermokräfte der flüssigen Metalle (in Tab. 11), gegen Fe gemessen, bedingen, dass aber dennoch die Resultate der angestellten Versuche mit den Beobachtungen bei niedrigen Temperaturen ergänzend im Einklang stehen.

Tabelle 11.

	T	TK
Bi	285—340	0,6
Sn	250—300	2,0 (2,1)
Pb	345—390	1,90 (2,0)
Pb	351—444	1,66 (1,72)

V. *Über den Sprung der thermoelektromotorischen Kraft und deren Temperaturkoeffizienten beim Schmelzpunkt eines Metalls.*

Im Anschluss an vorstehende Ausführungen sei auf eine merkwürdige Beobachtung von *Siebel*[1]) zurückgegriffen, die durch meine Messungen eine Erklärung finden dürfte. *Siebel* untersuchte speziell das Verhalten der TEMK einiger Metalle beim Schmelzpunkt und fand, dass diese sich meistens kontinuierlich ändere, dass aber Bi beim Ver-

[1]) *K. Siebel*, Ann. d. Phys. **45**, 839 (1914).

festigen einen Potentialsprung von ca. 100 Mikrovolt aufweise. Beim Übergang vom festen zum flüssigen Zustande tritt diese Diskontinuität dagegen nach *Siebel* nicht auf. Dies ist meines Erachtens unverständlich, denn ist bei Änderung des Aggregatzustandes eine Diskontinuität einer physikalischen Eigenschaft tatsächlich vorhanden, so muss diese beim Schmelzen sicher erkennbar sein, da ja Überschmelzung bei normalem Erhitzen bis jetzt noch nie sicher beobachtet wurde. Hingegen ist es möglich, dass infolge von Unterkühlung solche Diskontinuitäten verdeckt werden könnten oder umgekehrt, gerade solche vorgetäuscht werden, wo sie eigentlich nicht vorhanden sind.

In Übereinstimmung mit *Siebel* konstatierte ich ebenfalls keinen Potentialsprung beim Übergang fest-flüssig. Für den Übergang flüssig-fest ist nun bei den Messungen von *Siebel* charakteristisch, dass vor der Verfestigung stets Unterkühlung auftritt, was aber nicht möglich wäre, wenn zwischen dem festen Teil des Stabes und der wärmeren Lötstelle nicht eine erhöhte Temperatur vorhanden wäre; denn Schmelze in Verbindung mit festem Metall zeigt sicher keine Unterkühlung. Tritt nun aber bei genügender Abkühlung Verfestigung ein, so wird plötzlich eine grössere Strecke im Temperaturgefälle verfestigt und damit die Erscheinung eines Potentialsprunges bei der nun vorhandenen Schmelztemperatur der Lötstelle vorgetäuscht. Dieser, wenigstens der Grössenordnung nach, reproduzierbare Potentialsprung hat seine Ursache somit nicht an der Lötstelle, sondern in dem durch die Verfestigung sprunghaft geänderten Temperaturgefälle.

Wenn wir auch annehmen würden, dass das geschmolzene Metall sich gegenüber dem festen wie zwei ganz verschiedene Metalle verhalte, so könnten wir dennoch keine Diskontinuität der TEMK beim Schmelzpunkte messen. Die Temperatur, bei welcher der feste durch den flüssigen Leiter ersetzt wird, ist durch den Schmelzpunkt genau fixiert, festes und flüssiges Metall müssen hier dieselbe Temperatur aufweisen. Die Lötstelle, die vor dem Schmelzen durch das feste Metall und den Kontaktdraht gebildet wurde, wird nun bei derselben Temperatur durch das flüssige Metall als Zwischenleiter getrennt, was aber für die TEMK des neuen Systems ohne Einfluss ist, indem eventuell neu auftretende Potentialsprünge zwischen Metall flüssig fest und Metall flüssig Kontaktdraht sich gegenseitig aufheben, so dass nur Metall fest Kontaktdraht verbleibt, d. h. dieselbe TEMK wie vor dem Schmelzen. Erst wenn zwischen den beiden neuen Lötstellen eine Temperaturdifferenz entsteht, ist eine Veränderung der TEMK bemerkbar, deren Verlauf natürlich eine andere Funktion der Temperatur sein kann.

Der Potentialsprung beim Schmelzpunkt (oder Umwandlungspunkt) eines Metalls ist übrigens schon rein thermodynamisch betrachtet zu verwerfen, denn es liessen sich Thermoelemente bauen (z. B. Cu Bi (fest) Bi (flüssig) Cu), die ohne ein Temperaturgefälle (beim Schmelz-

punkte des Bi stets Arbeit aus Wärme produzieren würden. Die Diskontinuität der TEMK deutet daher auf Beobachtungsfehler hin.

Hingegen ist, wegen des beim Schmelzpunkte eines Metalls möglichen Knicks der TEMK-Kurve, der weiterhin von *Siebel*[1]) an Hg, Sn, Pb u. a. beobachtete Sprung des Temperaturkoeffizienten der TEMK, also $\frac{\Delta E}{\Delta t}$ (auch Thermokraft bezeichnet, obgleich streng genommen $\frac{\Delta E}{\Delta T}$ nicht immer $\frac{dE}{dt}$ ist), nicht ohne weiteres abzuweisen. Ein solcher wurde auch von *Koenigsberger & Weiss*[2]) an Sn beobachtet, ferner von *Gehlhoff & Neumeier*[3]) an Hg und nochmals von *Siebel*[4]) an einer K–Na-Legierung. In letzter Zeit haben auch *Harrison & Foote*[5]) an Sn ähnliche Beobachtungen gemacht. Der Sprung ist meist nicht grösser als einige Mikrovolt Grad.

Cermak & Schmidt[6]) haben die früheren Untersuchungen des ersteren, die eine Kontinuität von $\frac{dE}{dT}$, sowie auch des *Peltier-* und *Thomson*effektes beim Schmelzpunkt ergeben hatten, wieder fortgesetzt, aber durch Messung von $\frac{dE}{dt}$ an Pb und Sn nur Bestätigung finden können. Sie glauben, sich auf die Formel von *Baedeker*

$$\frac{dE}{dT} = e = \frac{R}{F} \cdot \ln \frac{p_1}{p_2}$$

stützend, einen Sprung von e ablehnen zu müssen, weil dies ja einen Sprung des Elektronendampfdruckes (p) beim Schmelzpunkte bedinge, was aber nicht wahrscheinlich sei. Diese Folgerung aus der *Baedeker*schen Formel erscheint durchaus richtig; es wäre aus ihr höchstens ein Knickpunkt der e-Kurve, nicht aber ein Sprung, abzuleiten. Zu solchen Ergebnissen führten auch die Untersuchungen von *Borelius & Lundh*[7]) an Bi, *Pélabon*[8]) an Pb, Sn, Bi, Cd u. a. und *Bidwell*[9]) an Alkalimetallen. Von Interesse dürfte auch der Hinweis *Cermaks*[10]) sein, wonach *Dember* auch für den lichtelektrischen Effekt einen stetigen Verlauf beim Schmelzpunkte nachgewiesen hat. Ein eigentümliches Licht auf die umstrittene Frage wirft eine Arbeit von *Darling & Rinaldi*[11]), die nur bei Metallen und deren Legierungen, die beim Erstarren eine

[1]) l. c., S. 30.
[2]) *Koenigsberger* und *Weiss*, Ann. d. Phys. **35**, 1 (1911).
[3]) *Gehlhoff* und *Neumeier*, Verh. d. D. phys. Ges. **21**, 201 (1919).
[4]) *K. Siebel*, Ann. d. Phys. **60**, 260 u. 762 (1919).
[5]) *Harrison* und *Foote*, s. Ref.: Phys. Ber. **6**, 781 (1925).
[6]) *P. Cermak*, Ann. d. Phys. **26**, 521 (1908) u. **33**, 1195 (1910); *Cermak* und *Schmidt*, Ann. d. Phys. **36**, 575 (1911).
[7]) l. c., S. 22.
[8]) *H. Pélabon*, Ann. de physique (9), **13**, 169 (1920).
[9]) *Ch. C. Bidwell*, Phys. Rev. (2), **23**, 357 und 555 (1924).
[10]) *P. Cermak*, Verh. d. D. phys. Ges. **14**, 414 (1912).
[11]) *Darling* und *Rinaldi*, s. Ref.: Phys. Ber. **7**, 1145 (1926).

Volumenvergrösserung aufweisen (so Bi und seine Legierungen mit z. B. wenig Sn oder Pb) einen Sprung von e beobachteten.

Diese sich widersprechenden Arbeiten sind zwar nicht geeignet, die von *Baedeker* und *Krüger*[1]) ausgearbeitete Elektronendampfdrucktheorie zu stürzen. Es würde aber der Elektronentheorie von *Lorentz*[2]) wieder etwas mehr Geltung verschafft werden, wenn der Sprung von e tatsächlich vorhanden wäre. Die *Lorentz*sche Formel

$$e = \frac{R}{F} \cdot \ln \frac{N_1}{N_2}$$

erleidet ja keine Beeinträchtigung, sondern ergäbe im Gegenteil eine Bestätigung der Auffassung, wonach die Leitfähigkeitsänderung beim Schmelzpunkte durch sprunghafte Änderung der Elektronenkonzentration (N) bedingt würde.

Stellen wir uns die Zahl der Elektronen pro Mol. als eine eindeutige Funktion der Temperatur vor (wenn auch mit einem sog. Knickpunkte beim Schmelzpunkte), so können wir deren Konzentration durch eine Volumenänderung des Systems verändern, das ja auch nach $p = cRT$ (bei konst. Temp.) deren Druck ändern wird. Wir haben dann den gewünschten Fall, dass der Elektronendruck bei konstanter Temperatur sich ändert. Weil nun im allgemeinen beim Schmelzen eine Volumenänderung auftritt, so ist damit auch ein Sprung des Elektronendruckes gegeben, wie ein solcher nach der *Baedeker*schen Formel erwartet wird.

Es hat nun *Siebel*[3]) durch Anwendung einer von *Bernoulli*[4]) gegebenen Formel, zur Berechnung der Thermokraft aus den Atomvolumen der Metalle, gute Übereinstimmung mit den beobachteten Werten erhalten. Eine weitere von ihm aufgestellte Beziehung ergibt dasselbe Resultat. Er setzt in der Formel

$$e = \frac{R}{F} \cdot \ln \frac{N_1}{N_2}$$

die Elektronendichte (N) proportional der Dichte des Metalls und kommt zum einfachen Resultat

$$e = \frac{R}{F} \cdot \ln (1 + \gamma)$$

wo γ die Vergrösserung der Volumeneinheit beim Schmelzen bedeutet. Damit hat *Siebel* indirekt nachgewiesen, dass der Anwendung der *Baedeker*schen Elektronendampfdruckformel nichts im Wege steht. Wir müssen nur beachten, dass es sich dann nicht mehr um einen Verdampfungsprozess gewöhnlicher Natur (gemäss einer durch die Temperatur bestimmten Dampfspannung) handelte, sondern um eine

[1]) s. *Baedeker*, Die el. Ersch. in met. Leitern (1911) und *F. Krüger*, Phys. Zeitschr. **11**, 809 (1910); **12**, 360 (1911).

[2]) s. *K. Baedeker*, Die el. Ersch. in met. Leitern (1911).

[3]) l. c., S. 32.

[4]) *A. L. Bernoulli*, Verh. d. D. phys. Ges. **13**, 582 (1911).

durch die Temperatur bestimmte Abspaltung einer bestimmten Anzahl von Elektronen pro Mol.

Zur Erklärung der im allgemeinen sprunghaften Verminderung der elektrischen Leitfähigkeit beim Schmelzpunkte genügt aber die soeben besprochene Elektronenverdünnung nicht. Man ist daher genötigt, in der vereinfachten Gleichung für die Leitfähigkeit

$$\varkappa \quad \frac{N \cdot \varepsilon^2 \cdot v \cdot l}{4 \cdot a \cdot T}$$ [1])

bei konst. Temp. und damit auch v

$$\text{(weil } \frac{m \cdot v^2}{2} = f(T)\text{)}$$

noch eine Verkleinerung von l anzunehmen. Dies ist durchaus nicht unwahrscheinlich, wenn man bedenkt, dass die Wirkungssphäre der Atome durch die beim Schmelzpunkte aufgenommene Energie wesentlich vergrössert worden ist, oder dass die Atome beim verflüssigten Metall nun auch translatorische Bewegung aufweisen.

Wenn auch die Theorie der freien Elektronen vieles zu erklären vermag, so haften ihr dennoch einige Mängel an. Ich verweise nur auf das schon einmal erwähnte Verhalten der anisotropen Kristalle oder die positiven und negativen *Hall*koeffizienten. Es erscheint mir daher, dass der Ausbau einer dualen Theorie, analog der von *Hall*[2]) eingeführten, wonach neben den freien Elektronen noch gebundene, nur von Atom zu Atom austauschbare, also wegen des Kristallgitters quasi gerichtete Elektronen angenommen werden, wesentliche Fortschritte bringen dürfte. In diesem Sinne wären eventuell auch die von *Lorentz* und *Krüger* eingeführten elektrischen und nichtelektrischen Anteile der *Peltier-* und *Thomson*wärmen zu deuten.

VI. Über den Benedickseffekt und die Thermoelektrizität auf Grund einer einfachen Beziehung zwischen Thermokraft und Wiedemann-Franzsche Zahl.

Da bei den in Abschnitt IV beschriebenen Versuchen zweifellos ein asymmetrisches Temperaturgefälle im Zwischenleiterstück existieren muss, so könnte man die beobachtete Erscheinung mit dem von *Benedicks*[3]) beschriebenen Effekt in Beziehung bringen, wonach in einem homogenen Leiter durch asymmetrische Temperaturgefälle eine TEMK erzeugt werden kann. Indem dieser Effekt auch bei flüssigem Quecksilber beobachtet wurde, glaubt *Benedicks* den Beweis erbracht zu haben, dass nicht verschiedene Strukturen des Metalls dafür verantwortlich gemacht werden könnten. Immerhin erscheint mir, dass die kleine Grössenordnung des *Benedicks*effektes, die von mir beobachtete

[1]) s. *Baedeker* l. c., S. 33.

[2]) *E. H. Hall*, s. Ref.: Phys. Ber. **6**, 32 (1925).

[3]) *C. Benedicks*, Ann. d. Phys. **55**, 1 u. 103 (1918); C. r. **165**, 391 u. 426 (1917); **167**, 296 (1918).

Erscheinung nicht allein zu erklären vermag. Zudem sollte, unter der bedingten Annahme eines wirklich homogenen Leiters, der durch analoge Asymmetrieanordnung bedingte Effekt die TEMK stets in demselben Sinne ändern, was aber nicht der Fall war.

Es hat *Borelius*[1]) diesen sogenannten *Benedicks*effekt näher untersucht und ist zur Ansicht gekommen, dass dennoch Strukturänderungen die Ursache sind. Er verwirft, schon aus rein thermodynamischen Gründen, die Anschauungen *Benedicks*. Später haben auch *Haga & Zernicke*[2]) durch Untersuchungen an flüssigen Hg-Strahlen den Effekt als hier nicht bestehend gefunden. *Benedicks*[3]) glaubt aber, dass, der zu unempfindlichen Messanordnung von *Haga* wegen, ein solches Ergebnis schon möglich, da der Effekt in der Tat nicht sehr gross sei und nur bei sehr grossem Temperaturgefälle $\left(\frac{dT}{dx}\right)$ messbar werde. *Rumpf*[4]) glaubt, die verschieden grosse Absorption von Gasen in den Thermoelementschenkeln als Ursache des *Benedicks*effektes erklären zu können. Diese Ansicht wird aber entkräftet durch die von *Benedicks & Phragmen*[5]) angestellten Versuche an Graphitstäben im Hochvakuum. Der Streit um die Existenz des betr. Effektes ist damit nicht erledigt und es erscheint mir prinzipiell wichtig, die von *Borelius*[1]) aufgestellte Behauptung, wonach der *Benedicks*effekt thermodynamisch nicht möglich sei, auf einem anderen Wege zu überprüfen.

Wir gehen hiezu von der schematischen Darstellung einer asymmetrischen Temperaturverteilung über einen homogenen in sich geschlossenen Leiter ABA aus. Stellen wir uns jeweilen bei A und B ein Wärmereservoir vor, so ergibt sich ohne weiteres, dass das asymmetrische Temperaturgefälle auf der rascher abfallenden Seite einen intensiveren Wärmestrom bedingen wird. Es wird also die pro Zeiteinheit transportierte Wärmemenge auf der einen Seite grösser sein, als auf der andern. Dasselbe gilt nun auch für den in Arbeit verwandelbaren Anteil

$$dA = \frac{Q}{T} \cdot dT.$$

Wir sehen natürlich (wie bei den gewöhnlichen Thermoelementen) von der nach (von) aussen abgegebenen (aufgenommenen) Wärme ab, die ja zur Aufrechterhaltung der Asymmetrie notwendig ist und betrachten nur den Wärmetransport zwischen A und B.

Dass überhaupt in einem Temperaturgefälle elektrische Arbeit aus Wärme geliefert werden kann, dürfte durch die Existenz des *Thomson*effektes bewiesen sein. Ein direkter Beweis, dass das Temperaturgefälle allein Sitz einer TEMK ist, dürfte durch die von *Tait* und *Dannecker*[6])

[1]) *G. Borelius*, Ann. d. Phys. **60**, 381 (1919).
[2]) *Haga* und *Zernicke*, Ann. d. Phys. **61**, 753 (1920).
[3]) *C. Benedicks*, C. r. **169**, 578 (1919).
[4]) *E. Rumpf*, Phys. Zeitschr. **24**, 437 (1923).
[5]) *Benedicks* und *Phragmen*, Phys. Zeitschr. **26**, 434 (1925).
[6]) *C. Dannecker*, Ann. d. Phys. **42**, 1504 (1913).

untersuchten Thermoelemente gegeben sein. Diese besitzen nämlich zwei Umkehrpunkte, wo jeweilen $\pi = 0$ ist (weil auch $e - \frac{\pi}{T} = 0$) und deren TEMK zwischen diesen Punkten einzig durch die Summe der *Thomson*wärmen verursacht wird, wie sich ja aus der Formel

$$E = \pi_2 - \pi_1 + \int_{T_1}^{T_2} \sigma_2 \, dT - \int_{T_1}^{T_2} \sigma_1 \, dT$$

(S. 20) ergibt. Streng genommen wäre allerdings noch zu beweisen, dass die durch die Temperaturänderungen bedingten verschiedenen Modifikationen resp. Konstitutionen von Metallen und deren Legierungen ohne Einfluss sind, dass also das Temperaturgefälle sich über einen wirklich homogenen Leiter erstrecke.

Der *Benedicks*effekt wäre nun als Differenzwirkung der in beiden Teilen des Leiters geleisteten (antagonistischen) Arbeitsbeträge aufzufassen. Bei symmetrischer Anordnung sind beide Arbeitsbeträge gleich, heben sich also in ihrer Wirkung auf. Es wird also, trotz dem Wärmetransport von B nach A, keine Arbeit geleistet. Dadurch ist festgestellt, dass der Gesamtwärmetransport bei irgendeiner Temperaturverteilung nicht reversibel erfolgen kann und dass nur ein gewisser Anteil dessen dem zweiten Hauptsatze gemäss Arbeit leisten kann, und dieser Anteil scheint eben vom Asymmetriegrad abhängig zu sein.

Die soeben auf einen homogenen Leiter angewandte Anschauung lässt sich auch auf einen heterogenen, d. h. ein beliebiges Thermoelement, übertragen. Wir denken uns hiezu bei B die wärmere und bei A die kältere Lötstelle, dann wird selbst bei symmetrischer Temperaturanordnung Arbeit geleistet, weil die in den beiden Metallen (1 und 2) transportierten Wärmemengen verschieden sind. Die Arbeit des Gesamtsystems ist nun wiederum eine Differenzerscheinung, d. h. auch hier wird nicht die gesamte transportierte Wärmemenge $Q_1 + Q_2$ dem zweiten Hauptsatze gemäss in nutzbare Arbeit verwandelt, sondern nur $Q_2 - Q_1$.

Die mathematische Interpretation dieser Vorgänge hat mich zu folgendem Resultat geführt: Denken wir uns ein homogenes Leiterstück von der Länge dx, der Temperaturdifferenz dT, dem Querschnitt q und der Wärmeleitfähigkeit λ, so wird die Intensität des Wärmestromes p gegeben sein durch die Gleichung:

$$p = \lambda \cdot q \cdot \frac{dT}{dx}$$

Die in t Sekunden passierende Wärmemenge Q ist daher

$$Q = p \cdot t = \lambda \cdot q \cdot t \cdot \frac{dT}{dx}$$

Nach dem zweiten Hauptsatze der Thermodynamik ist der in Arbeit verwandelbare maximale Anteil gleich

$$dA = \frac{Q}{T} \cdot dT = \frac{\lambda \cdot q \cdot t}{T} \cdot \frac{dT}{dx} \cdot dT$$

Nun entspricht einem Strom von der Stärke i und der Potentialdifferenz dE im betrachteten Leiterstück dx in der Zeit t die Energie (in elektr. Mass): $dE \cdot i \cdot t$. Für i ist analog dem Wärmestrom

$$i = \varkappa \cdot q \cdot \frac{dE}{dx}$$

wenn $\varkappa$ die elektrische Leitfähigkeit und $\frac{dE}{dx}$ das Potentialgefälle bedeutet, also eingesetzt

$$dE \cdot i \cdot t = \varkappa \cdot q \cdot t \cdot \frac{dE}{dx} \cdot dE$$

Setzen wir diesen Energiebetrag unter Annahme völliger Reversibilität dem obigen gleich, so erhalten wir

$$dA = \frac{\lambda \cdot q \cdot t \cdot (dT)^2}{T \cdot dx} = \frac{\varkappa \cdot q \cdot t \cdot (dE)^2}{dx} \quad \text{oder} \quad \frac{\lambda}{T} \cdot (dT)^2 = \varkappa (dE)^2$$

woraus folgt

$$\frac{(dE)^2}{(dT)^2} = \frac{\lambda}{T \cdot \varkappa} \quad \text{oder auch} \quad \frac{dE}{dT} = e = \sqrt{\frac{\lambda}{T \cdot \varkappa}} = \sqrt{Z}$$

d. h. der Temperaturkoeffizient der entwickelten elektromotorischen Kraft im homogenen Leiter ist gleich der Quadratwurzel aus der *Wiedemann-Franz*schen Zahl Z.

Da letztere für alle Metalle als Konstante angenommen wird, so wäre der Temperaturkoeffizient der TEMK eines homogenen Leiters konstant und in einem gewöhnlichen Thermoelement würde wegen der Differenzwirkung überhaupt keine TEMK auftreten können, was absurd ist.

In Wirklichkeit ist nun aber die *Wiedemann-Franz*sche Zahl für verschiedene Temperaturen nicht konstant und ist auch für verschiedene Metalle nicht gleich gross. Dass diese Abweichungen der Grösse der gemessenen Thermokräfte entsprechen, ergibt sich aus folgendem:

Für den Temperaturkoeffizienten der TEMK $\frac{dE}{dT} = e_{1/2}$ eines Metallpaares (1 und 2) bei der Temperatur T haben wir ja zu setzen:

$$e_{1/2} = e_1 - e_2 = \sqrt{\frac{\lambda_1}{T \cdot \varkappa_1}} - \sqrt{\frac{\lambda_2}{T \cdot \varkappa_2}} = \sqrt{Z_1} - \sqrt{Z_2}$$

d. h. die Thermokraft ($e_{1/2}$) eines Thermoelementes bei T Grad ist gleich der Differenz der radizierten *Wiedemann-Franz*schen Zahlen bei dieser Temperatur.

Setzen wir alles in elektrische Grössen ein, so erhalten wir:

$$\sqrt{Z} = \sqrt{\frac{\text{Watt}}{\text{cm} \cdot \text{Grad}} \cdot \frac{\text{Ohm} \cdot \text{cm}}{\text{Grad}}} = \sqrt{\frac{\text{Volt} \cdot \text{Ampère} \cdot \text{Ohm}}{\text{Grad}^2}}$$

$$\sqrt{Z} = \sqrt{\frac{\text{Volt}^2}{\text{Grad}^2}} = \frac{\text{Volt}}{\text{Grad}}$$

also richtige Dimensionen.

$e_{½}$ bei Zimmertemperatur ist für Cu—Pb ca. — 3 Mikrovolt/Grad. Z_2 für Pb bei derselben Temperatur ist zu $2{,}47 \cdot 10^{-8}$ $\frac{\text{Watt} \cdot \text{Ohm}}{\text{Grad}^2}$ angegeben worden[1]). Daraus lässt sich Z_1 für Cu bei derselben Temperatur berechnen:

$$-3 \cdot 10^{-6} = \sqrt{Z_1} - \sqrt{2{,}47 \cdot 10^{-8}} = \sqrt{Z_1} - 1{,}57 \cdot 10^{-4}$$
$$\sqrt{Z_1} = 1{,}57 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-6} = 1{,}54 \cdot 10^{-4}$$
$$Z_1 = (1{,}54 \cdot 10^{-4})^2 = 2{,}37 \cdot 10^{-8}$$

Gefunden wurden die Werte 2,23 bis $2{,}42 \cdot 10^{-8}$ $\frac{\text{Watt} \cdot \text{Ohm}}{\text{Grad}^2}$[1]) Daraus geht hervor, dass in der Tat die Thermokräfte durch die kleinen Abweichungen der *Wiedemann-Franz*schen Zahlen untereinander bedingt sein können, dass aber eine genaue Bestätigung der gefundenen Relation noch nicht zu erwarten ist, solange die experimentellen Schwierigkeiten zu noch präziserer Bestimmung von Z nicht überwunden sind, denn die bestehenden Fehler sind meist von derselben Grössenordnung wie die Thermokräfte selbst. Für das Thermoelement Konstantan-Pb mit der relativ sehr grossen Thermokraft von + 39 Mikrovolt/Grad berechnet sich ein Z_1 von $(1{,}57 \cdot 10^{-4} + 39 \cdot 10^{-6})^2 = 3{,}84 \cdot 10^{-8}$, während die Beobachtung $3{,}82 \cdot 10^{-8}$ ergibt. Nicht gut ist hingegen die Übereinstimmung beim Bi. Sein Wert für Z_1 (ca. $3{,}4 \cdot 10^{-8}$) ist zwar vom Mittelwert der *Wiedemann-Franz*schen Zahl stark abweichend, jedoch würde sich hieraus eine Thermokraft für Bi-Pb von nur + 26 Mikrovolt/Grad ergeben, statt der bei reinem Bi beobachteten von + 50 bis + 80 Mikrovolt/Grad. Es muss zwar betont werden, dass die physikalischen Eigenschaften durch geringe Verunreinigungen sehr stark beeinflusst werden und dass selbst ein Stab von reinstem Bi gewöhnlich nicht thermoelektrisch homogen ist, dass also sog. thermoelektrische Lokalelemente sich bilden können und dann den Vorgang des Energietransportes bedeutend komplizieren.

Nach den entwickelten Anschauungen wäre einzig das Temperaturgefälle Sitz der TEMK. Diese Ansicht bedingt unter gewissen Gesichtspunkten, die später ausgeführt werden sollen, keinen Widerspruch mit der bekannten von *Thomson* gegebenen Formel $e = \frac{\pi}{T}$ (S. 21). Da nun e nicht konstant ist, hat *Thomson* nach dessen Temperaturkoeffizienten gesucht und ihn auch experimentell in dem nach ihm benannten Effekt gefunden. Für ein Thermoelement, dessen *Thomson*koeffizienten σ_1 resp. σ_2 sind, ergibt sich

$$\frac{de}{dT} = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{T}$$

σ ist also die graduelle Wärmemenge, die reversibel die graduelle Arbeit

$$de = \frac{\sigma}{T} \cdot dT$$

[1]) s. *A. Eucken*, Grundr. d. phys. Ch., S. 489 (1924).

pro Coulomb bei der Temperatur T leisten kann. Es ist auch

$$\frac{de}{dT} = \frac{\sigma}{T} = \frac{d^2E}{dT^2}$$

gleich der graduellen Zu- oder Abnahme (je nach Vorzeichen des *Thomson*koeffizienten!) der Thermokraft. σ selbst ist keine Konstante, auch $\frac{\sigma}{l}$ kann (entgegen *Batelli*) nicht konstant sein, sonst wäre

$$e = \int_0^T \frac{\sigma}{T} dT = \frac{\sigma}{T} \cdot T = \sigma = \text{konst. } T$$

wenn, unter Berücksichtigung des dritten Hauptsatzes, für $T = 0$: $e = 0$ gesetzt wird. Daraus lässt sich schliessen, dass $\sigma = f(T)$ (ausgenommen $\sigma = k \cdot T$) sein muss.

Für E von T_1 bis T_2 ist nach

$$\frac{dE}{dT} = e \qquad E = \int_{T_1}^{T_2} e \cdot dT$$

wobei also

$$e = \int_0^T \frac{\sigma}{T} dT$$

Nun haben wir auf S. 37 konstatiert, dass e unabhängig von x und dadurch auch von

$$\frac{df(x)}{dx} - \frac{dT}{dx}$$

ist. Deshalb wird

$$E = \int_{T_1}^{T_2} e \cdot dT$$

unabhängig von der Temperaturanordnung $(T = f(x))$ im Leiter sein müssen. Für einen wirklich homogenen Leiter, wo also in beiden Temperaturgefällen e dieselbe Temperaturabhängigkeit aufweisen soll, wird das Gesamtintegral

$$E = \oint_{T_2 T_1 T_2} e \cdot dT = 0$$

sein. Daher dürfte der reine *Benedicks*effekt, als Folge einer asymmetrischen Temperaturverteilung im homogenen Leiter, nicht existenzfähig sein. In einem Thermoelement (heterogenen Leiter) hingegen wird e verschiedene Temperaturabhängigkeit aufweisen und daher ist

$$E_{1/2} = \int_{T_1}^{T_2} e_1 \cdot dT + \int_{T_2}^{T_1} e_2 \cdot dT$$

im allgemeinen nicht Null.

Es sei hervorgehoben, dass aber hieraus nicht gefolgert werden kann, der *Benedicks*effekt stehe im Widerspruch zum zweiten Hauptsatz. Nehmen wir nämlich an, die Wärmeleitfähigkeit (λ) sei (wenn auch in nur geringem Masse) abhängig von der Intensität des Wärmestromes *(p)*, so dass also

$$\lambda = f(p) = f\left(\frac{dT}{dx}\right)$$

ist, dann wird, für dieselbe Temperaturdifferenz dT, je nach dx (resp. $\frac{dT}{dx}$) ein anderer Wärmetransport und damit auch elektrischer Energiegewinn möglich sein.

Wegen der Wärmeleitfähigkeit ist unbestreitbar, dass in einem Thermoelement eine Wärmemenge π im Gefälle dT nie die elektrische Arbeit

$$dE = \frac{\pi}{T} \cdot dT$$

leisten kann, denn es ist ja, wenn $\pi = Q_2 - Q_1$ gesetzt, eine Wärmemenge von $Q_2 - Q_1$ nötig. Die Wärmemenge $Q_2 + Q_1 - (Q_2 - Q_1) = 2Q_1$ ist irreversibel. Diese Irreversibilität des Gesamtvorganges im Thermoelement ist durchaus nicht verwunderlich, denn man bedenke, dass die unter Annahme der Reversibilität abgeleiteten Formeln

$$e = \frac{\pi}{T} \quad \text{und} \quad \frac{de}{dT} = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{T}$$

nur aus der experimentell beobachteten Umwandlung elektrischer Energie in Wärme (nie aber umgekehrt!) sich ergeben haben. Hier ist natürlich nur dem 1. Hauptsatze der Thermodynamik Folge geleistet worden. So wird die graduelle Änderung von e (weil $e = f(T)$) bei Stromdurchgang im Leiter lokal verschiedene Wärmetransporte, d. h. eben den *Thomson*effekt bewirken. Nun ist aber beim Gesamtvorgang zu betrachten, dass die Stromarbeit (natürlich ausser der *Joule*schen) in einem Schenkel als positiv im andern als negativ einzusetzen ist, so dass nur die Differenz derselben in Wärme verwandelt wird, weil auch tatsächlich insgesamt nur diese geleistet worden ist. Der *Peltier*effekt als Ausdruck des Gesamtwärmetransportes hat demnach nur den Charakter einer Differenzwirkung und ist nicht allein reversibel arbeitsfähig.

Es kann die Lötstelle auch als Ort aufgefasst werden, wo die Änderung des *Thomson*koeffizienten sprungartig verläuft und daher auch einen Wärmetransportsprung, d. h. Anhäufung (oder Verminderung) von Wärme bedingt, während im homogenen Leiter der Wärmetransport (entsprechend der Funktion $\sigma = f(T)$ kontinuierlich ändert. Dies erklärt auch, dass bei der Lötstelle zweier verschiedener Metalle, die vom Strom durchflossen werden, ohne in einem Temperaturgefälle zu sein, dennoch eine *Peltier*wirkung auftritt. Der elektrische Energiestrom wird im temperaturgefällsfreien Leiter stets derselben e-Funktion

begegnen, d. h. keine graduelle Arbeitsleistung und damit auch keinen *Thomson*effekt bewirken können. Dort aber, wo die *e*-Funktion sprungartig ändert, muss auch die Wirkung des Energietransportes sprungartig ändern und eine Wärmestauung resp. -verminderung zur Folge haben, wobei allerdings die Gesamtleistung des Stromes an den beiden Lötstellen wiederum Null ist. Der *Peltier*effekt wäre somit die Wirkung des Energietransportes und brauchte nicht als die Folge von elektrischen Kontaktpotentialdifferenzen aufgefasst zu werden.

VII. Einfluss der thermischen Behandlung auf die Thermokräfte der Metalle und Legierungen und deren Zusammenhang mit dem Konstitutionsdiagramm.

Aus den bisherigen Untersuchungen ergibt sich deutlich, dass bestimmte Werte für die Thermokräfte bestimmter Metalle oder deren Legierungen nicht ohne weiteres erhältlich sind. Neben den durch Konstitutionsänderungen physikalisch-chemischer Art bedingten Abweichungen, treten noch rein individuelle auf. Letztere sind nur innerhalb gewisser Grenzwerte bemerkbar, und können, ausser eines stark vom Mittelwert abweichenden Wertes, ohne Einfluss auf die Interpretation des thermoelektrischen Konzentrationsdiagramms sein.

Weit bedeutender, auch in praktischer Beziehung, sind die durch Konstitutionsänderungen der Legierungen bedingten Veränderungen der Thermokräfte, wie sie schon besprochen wurden. Sie verlangen jedoch zur richtigen Interpretationsmöglichkeit unbedingt eine genaue Berücksichtigung der thermischen Behandlung. Auch bei der Bestimmung der Leitfähigkeit, der Härte usw. in bezug auf die Konstitution wird stets mehr und mehr auf den Einfluss der Vorbehandlung der Legierung hingewiesen. Im folgenden werden daher die gegossenen Stäbe bei gewissen Temperaturen getempert, um die hiezu gehörenden Gleichgewichte zu erreichen. Durch die relativen Änderungen der Thermokräfte können dann Rückschlüsse auf die konstitutionellen Änderungen gewonnen werden. Die Absolutwerte können nur da Berücksichtigung finden, wo die individuellen Einflüsse der Stäbe unbedeutend sind. Ich habe versucht, teils die Löslichkeit der Metalle im festen Zustande, teils andere Zustandsänderungen zu bestimmen.

Zu diesem Zwecke wurden die Legierungen aus flüssigem Zustand in Öl abgeschreckt, um die Ausbildung grosser Kristalle zu verhindern, die ein Einstellen des Gleichgewichts bei niederen Temperaturen bedeutend verlangsamen oder gar unmöglich machen würden. Die Anordnung des Giessens blieb dieselbe, wie unter Abschnitt II beschrieben, einzig mit dem Unterschiede, dass die Glasröhren, der Materialersparnis wegen, etwas enger und unten U-förmig umgebogen waren, um so ein Überführen des flüssigen Metalls in das Abschreckbad ohne Glaslöffel zu ermöglichen.

Um die Messung der Stäbe stets unter denselben Bedingungen auszuführen, wurde die Apparatur nach Fig. 5 abgeändert. Durch die räumliche Fixierung der untern und damit auch der obern Lötstelle, kann die, infolge Verschiebung des Temperaturgefälles, mögliche Veränderung der Thermokraft eines einzelnen Stabes praktisch vollständig eliminiert werden. Vor allem aber erlaubt die neue Anordnung ein bedeutend rascheres und sauberes Arbeiten, indem die Auswechslung der Stäbe ohne Störung der Thermostaten erfolgt und die elektrische Heizung (mit Wechselstrom) eine bedeutend bessere Temperaturkonstanz bedingt. Im übrigen blieb die Messanordnung dieselbe wie in Abschnitt I und II beschrieben.

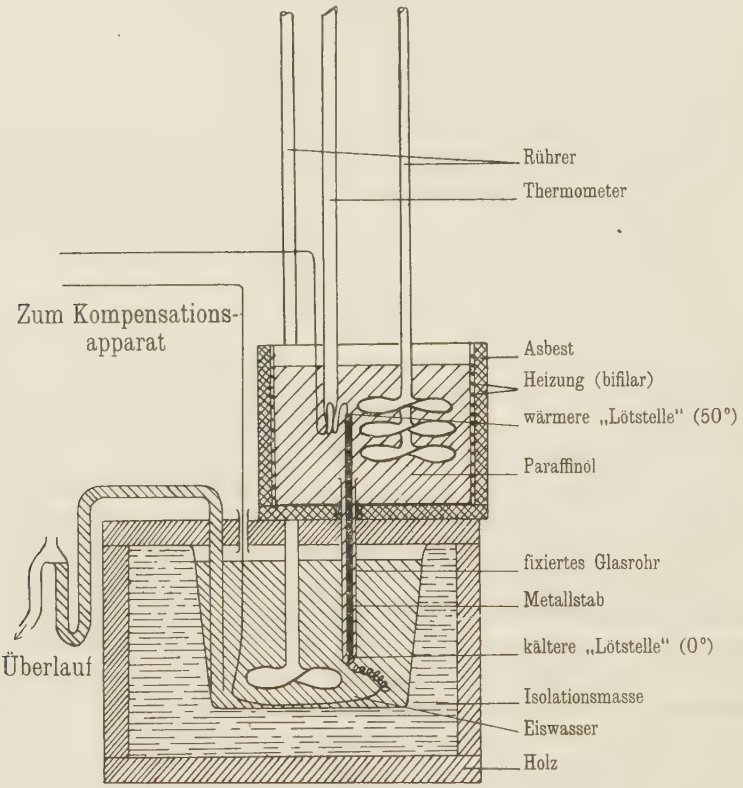

Fig. 5.

Das Tempern der Legierungen wurde, wenn möglich, bei derselben Temperatur solange fortgesetzt, als noch eine Änderung der Thermokraft bemerkbar war. Das Messen der von den Anlasstemperaturen auf Zimmertemperatur abgeschreckten Stäbe muss möglichst rasch erfolgen, da die Umwandlung des bei dieser Temperatur gestörten Gleichgewichts natürlich nicht zu vernachlässigen ist, ja sogar anfänglich

eine genaue Bestimmung verunmöglichen kann. Die Anlassbäder waren höchst einfach gebaute Siedethermostaten. In einem ca. 30 mm weiten Reagenzglas mit seitlichem Ansatz zur Kondensation der Dämpfe, befand sich ein ca. 20 mm weites mit Paraffinöl gefülltes Reagenzglas, in welches die Stäbe ohne Störung der Anordnung hineingesetzt resp. herausgenommen werden konnten. Sie waren elektrisch geheizt und funktionierten durchaus befriedigend tagelang ohne irgendwelche Störungen oder besondere Beaufsichtigung. Die Temperatur blieb bei geeigneten Stoffen und normalen Luftdruckschwankungen innerhalb eines Grades konstant. Es wurden verwendet:

Wasser	100°
Paraldehyd	124°
Chlorbenzol	132°
Xylol	140°
Brombenzol	156°
Anilin	184°
Naphthalin	218°
Diphenylamin	302°

Um die Beschreibung der Versuchsergebnisse zu vereinfachen, lasse ich jeweilen ein Verzeichnis der untersuchten Stäbe mit ihren Kontrollnummern voraus folgen. Sämtliche Tabellenwerte (Tab. 12 bis 31) verstehen sich als Thermokraft zwischen 0° und 50° in Mikrovolt/Grad gegen Cu gemessen.

1. Die reinen Metalle Pb, Sn und Bi.

1.	100% Pb „gereinigt“	11.	100% Sn „Kahlbaum“
2.	do.	12.	do.
3.	do.	13.	100% Bi (Kahlbaum)
4.	do.	14.	do.
5.	100% Pb „Kahlbaum“	15.	do.
6.	do.	16.	do.
7.	do.	17.	100% Bi „gereinigt“
8.	do.	18.	do.
9.	100% Sn „Kahlbaum“	19.	do.
10.	do.		

In Übereinstimmung mit den bisherigen Untersuchungen zeigen Pb konstante, Sn und Bi variierende Werte, obgleich die Stäbe jeweilen aus demselben Schmelzgute gegossen worden sind. Als Sn (9—12) wurde reinstes Kahlbaumpräparat verwendet, ebenso für die Pb-Stäbe 5—8, die gegenüber den aus gewöhnlichem („gereinigten“) Pb gegossenen (1—4), eine etwas erhöhte Thermokraft aufweisen. Doch ist die Übereinstimmung der Werte für 1—4 zwischen 2,95—2,96 und für 5—8 zwischen 2,97—2,98 besonders beachtenswert. Sie machen das Pb, verbunden mit seiner zeitlichen Unveränderlichkeit, als Etalon besonders geeignet, es wurde des öftern zur Überprüfung der eventuell möglichen Veränderungen an der Messanordnung herbeigezogen. Selbst ein dreistündiges Anlassen der Stäbe 2, 3, 7 und 8 bei ca. 300° (Diphenylamin-Siedethermostat) hatte keine Veränderung zur Folge. Stab 4,

der bei allen Anlassversuchen der Pb-Sn-Stäbe (37, 39, 41 und 43) zugegen war, zeigte sich ebenfalls konstant. Etwas beeinflussbarere Werte zeigen hingegen die zu Anlassversuchen verwendeten Sn-Stäbe 9, 10 und 11. Immerhin blieb der Charakter der relativen Abweichungen voneinander durchaus gewahrt, wie dies aus Tab. 12 zu ersehen ist. Ein ähnliches Verhalten zeigt Bi in Tab. 13. Die Zeitangaben der zweiten Kolonne, in diesen und den nachfolgenden analogen Tabellen, verstehen sich als die seit der Beendigung der letztgenannten thermischen Behandlung (in der ersten Kolonne) vergangene Zeit bei der vorgenommenen Messung.

Tabelle 12.

Behandlung	Zeit	9	10	11
Guss . . .	6 h	3,08	3,12	3,28
	5 d	3,09	3,12	3,29
1 h bei 218°	1 h	3,11	3,13	3,30
3 h „ 218°	1 h	3,11	3,14	3,29
7 h „ 218°	½ h	3,10	3,12	3,28
	5 d	3,10	3,14	3,29
1 h „ 156°	½ h	3,09	3,13	3,28
8 h „ 156°	½ h	3,08	3,11	3,28
8 h „ 156°	¾ h	3,07	3,10	3,29
	3 d	3,08	3,12	3,27
	4 d	3,09	3,12	3,28
	132 d	3,07	3,13	3,27

Tabelle 13.

Behandlung	Zeit	13	14	15
Guss . . .	7 h	77,7	86,0	65,0
	1 d	77,9	86,1	64,9
1 h bei 218°	½ h	77,8	86,2	64,8
3 h „ 218°	½ h	77,9	86,5	65,1
8 h „ 218°	½ h	77,5	86,4	64,9
	20 d	77,6	86,6	64,8
	113 d	78,3	85,4	64,6

Der mögliche Einwand, dass nur die Verunreinigungen bei den Metallen Sn und Bi die Ursache der variierenden Thermokräfte sei, indem wohl die Stäbe denselben Prozentsatz Verunreinigung besässen, aber nach der Verfestigung verschieden gestörte Gleichgewichte aufweisen würden, ist hier durch die nicht erreichte Tendenz zur Homogenisierung der Thermokräfte beim Anlassen widerlegt (vergl. Abschnitt III). Dagegen können die hier nicht vollständig fehlenden Verunreinigungen,

neben dem Einformungsprozess, für die Schwankungen der einzelnen Stäbe verantwortlich gemacht werden. Es treten solche auch bei den nicht thermisch behandelten Stäben 12, 16, 17, 18 und 19 auf (s. Tab. 14).

Tabelle 14.

Zeit	12	16	17	18	19
6—7 h	3,01	83,4	74,3	89,0	79,5
1 d	—	83,2	74,5	88,9	79,5
5—6 d	3,03	—	74,1	88,9	79,4
22 d	—	82,9	—		
100 d	3,02	82,8	73,2	88,9	78,9

Auch die Möglichkeit, dass die allotropen Modifikationen verschiedene Thermokräfte und damit auch bei verschieden weit fortgeschrittenen Umwandlung variierende Werte bedingen würden, ist nicht wahrscheinlich. So hatten die Anlassversuche bei Sn (Tab. 12) ober- (218°) resp. unterhalb (156°) des Umwandlungspunktes (161°) keinen entsprechenden Einfluss und selbst nach mehreren Wochen waren die relativen Abweichungen dieselben. Ähnliches gilt für das Bi, wo ebenfalls keine Tendenz zur Vereinheitlichung der Werte bemerkbar war, also eine eventuelle Allotropie für die verschiedenen Thermokraftwerte nicht allein verantwortlich gemacht werden kann.

Anderseits ist die Beeinflussung der Thermokräfte nur durch Veränderung der geometrisch-physikalischen Struktur durch folgenden Versuch nachgewiesen worden. Ein Sn-Stab von reinstem Kahlbaum-Zinn wurde, wie üblich, unter Paraffinöl in einem Glasrohr gegossen und dessen Thermokraft zu 3,30 Mikrovolt/Grad bestimmt. Hierauf wurde die Glashülle abgesprengt, was aber nicht ohne geringe mechanische Beanspruchung des Sn-Stabes möglich war. Die Thermokraft wies nun 3,19 Mikrovolt/Grad auf. Eine weitere, stärkere mechanische Beanspruchung durch mehrmaliges Biegen und wieder Geraderichten hatte zur Folge, dass die Thermokraft auf 3,06 sank. Ein 23stündiges Anlassen bei 156° war alsdann ohne bedeutende Veränderung. Hier ist also zweifellos erwiesen, dass nicht die Verunreinigungen chemischer Natur diese verschiedenen Thermokräfte bedingen, sondern einzig die individuellen Eigenschaften des Stabes, erstens in geometrischer Beziehung durch Lageveränderung der einzelnen Kristalle (Zinngeschrei!) und zweitens in physikalischer Beziehung durch Auftreten anderer Druck- und Zugkräfte. Beachtenswert erscheint mir, dass diese beobachtete Veränderung der Thermokraft, der Grössenordnung nach, mit den variierenden Thermokraftwerten übereinstimmt.

Die Beeinflussung der Thermokraft durch mechanische Bearbeitung ist eine schon längst beobachtete und allgemein anerkannte Erscheinung, so dass sich deren weitere Diskussion erübrigt. Es sei hier nur

auf die speziell interessierenden Untersuchungen von *Borelius*[1]) hingewiesen, der verschiedenes Verhalten der isotrop resp. anisotrop kristallisierenden Metalle für die Thermokraftänderung beim Ziehen oder Walzen derselben beobachtete.

2. Die Pb-Sn-Legierungen.

20.	100% Pb		31.	90% Pb	10% Sn
21.	90% Pb	10% Sn	32.	80% Pb	20% Sn
22.	80% Pb	20% Sn	33.	70% Pb	30% Sn
23.	70% Pb	30% Sn	34.	60% Pb	40% Sn
24.	60% Pb	40% Sn	35.	50% Pb	50% Sn
25.	50% Pb	50% Sn	36.	40% Pb	60% Sn
26.	40% Pb	60% Sn	37.	5,6% Pb	94,4% Sn
27.	30% Pb	70% Sn	38.	do.	
28.	20% Pb	80% Sn	39.	10,0% Pb	90,0% Sn
29.	10% Pb	90% Sn	40.	do.	
30.		100% Sn	41.	20,2% Pb	79,8% Sn
			42.	do.	
			43.	29,8% Pb	70,2% Sn
			44.	do.	

Für die Stäbe 20—30 wurden die zu Untersuchungen in Abschnitt I gegossenen Stäbe umgeschmolzen. Die Resultate der ca. 22 Stunden nach dem Gusse ausgeführten Messungen (s. Tab. 15) stimmen,

Tabelle 15.

Zeit	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
22 h	2,96	2,84	2,84	2,84	2,89	2,95	2,98	2,99	2,91	2,93	2,96
2 d	2,96	2,86	2,87	2,87	2,91	2,96	2,99	3,01	2,93	2,95	2,97

namentlich auf der Pb-Seite, einigermassen mit denen des Abschnittes II überein. Infolge anderer Versuchsanordnung, insbesondere anderer Kontaktdrähte, ist der Unterschied der Werte, wenn man Pb als Etalon betrachtet, von ca. 0,05 Mikrovolt/Grad verständlich. Schon nach weiteren 20 Stunden war bei den Legierungen eine Tendenz zum Anwachsen der Werte bemerkbar, wie es Tab. 15 zeigt. Zur Orientierung über die auftretende Grössenordnung der Veränderung der Thermokräfte mit dem Anlassen bei erhöhter Temperatur, liess ich die Stäbe (20—30) im Anilin-Siedethermostaten tempern. Es zeigte sich jedoch, dass die der Eutektikumzusammensetzung nahen Stäbe zerschmolzen und durch ihr Schmelzgut auch die andern zum Schmelzen brachten oder doch wenigstens verunreinigten, so dass die ganze Legierungsreihe für weitere Messungen unbrauchbar wurde. Der Schmelzpunkt des Eutektikums muss daher unterhalb der Siedetemperatur des Anilins liegen.

[1]) l. c., S. 35.

Unter Berücksichtigung der Ergebnisse in Abschnitt II begnügte ich mich mit der weiteren Untersuchung der Pb-Seite und goss daher von den oben benutzten Legierungen nur die Stäbe 31—36, deren Thermokräfte ich nach 6, 25 und 80 Stunden bestimmte. Sie zeigen deutlich das langsame Ansteigen bei Zimmertemperatur (Tab. 16).

Tabelle 16.

Behandlung	Zeit	31	32	33	34	35	36
Guss	6 h	2,83	2,84	2,82	2,86	2,89	2,94
	1 d	2,86	2,86	2,86	2,91	2,93	2,98
	3 d	2,86	2,87	2,87	2,93	2,96	3,00
15 h bei 156°	½ h	2,71	2,79	2,81	2,85	2,89	2,93
28 h „ 156°	½ h	2,71	2,78	2,80	2,85	2,89	2,92
	1 d	2,84	2,82	2,84	2,89	2,92	2,95
	2 d	2,84	2,83	2,85	2,90	2,94	2,96
	85 d	2,85	2,92	2,92	2,96	2,98	3,00

Das 15stündige Anlassen der Stäbe im Brombenzol-Siedethermostaten hatte allgemein ein Sinken der Thermokräfte zur Folge. Weiteres 28stündiges Anlassen bei derselben Temperatur blieb erfolglos. Nach 24stündigem Liegenlassen bei Zimmertemperatur zeigten sich wieder höhere Werte, die später noch mehr stiegen. Es lag nun nahe, diese Erscheinung dadurch zu erklären, dass bei höherer Temperatur Mischkristalle von höherer Konzentration und damit niedrigerer Thermokraft entstehen. Bei niederer Temperatur scheidet die übersättigte Lösung das entsprechende Metall (resp. Mischkristall) wieder aus, was die Erhöhung der Thermokraft zur Folge hat. Legierungen, deren Zusammensetzung sich bei Temperaturänderungen nicht verändert, so echte Metallösungen, die ihre Sättigungsgrenze nicht überschreiten, sollten also keine Veränderung der Thermokraft aufweisen. Es liessen sich mit andern Worten durch Messung der Thermokraftveränderungen die Löslichkeitsgrenzen der Mischkristalle bei verschiedenen Temperaturen bestimmen.

Unter den auf andere Weise bestimmten Löslichkeitsverhältnissen des Pb-Sn-Systems finden sich abweichende Angaben. *Guertler*[1]) gibt in seinem Lehrbuche ein Diagramm, das auch die neuern Arbeiten von *Mazotto*[2]) berücksichtigt hat, deshalb am meisten Anrecht auf Richtigkeit beanspruchen darf (s. Fig. 6). Es zeichnet sich insbesondere durch das starke Anwachsen der Löslichkeit von Sn in Pb zwischen 150° und der Eutektikumtemperatur aus, womit *Mazotto* die merkwürdige Wärmetönung in diesem Gebiet auf eine einfache aber doch plausible Art zu erklären vermag und jegliche Komplikation des Dia-

[1]) *W. Guertler*, Metallographie I, 1, S. 727

[2]) *D. Mazotto*, Int. Z. f. Met. **1**, 289 (1911); **4**, 273 (1913).

gramms vermeidet. Die Löslichkeit des Pb in Sn scheint 0,5% Pb nicht zu überschreiten. Der Unsicherheit der thermoelektrischen Bestimmung stark Sn-haltiger Stäbe, verbunden mit den kleinen Thermokraftänderungen, sowie der kleinen Löslichkeit wegen, habe ich es unterlassen, Versuche auf der Sn-Seite auszuführen und mich auf die interessanteren Verhältnisse der Pb-Seite beschränkt.

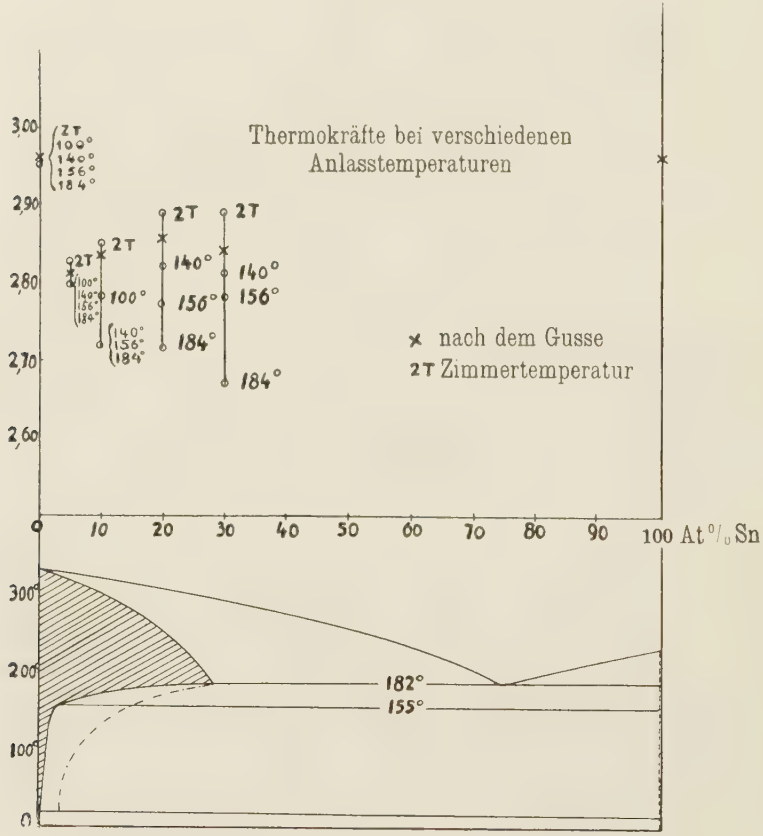

Fig. 6.
Konstitutionsdiagramm von Pb-Sn (aus *Guertlers* Metallographie).

Um eine Kontrolle über die verwendeten Schmelzen und die ohne die Anlassversuche eintretenden Veränderungen bei Zimmertemperatur zu haben, wurden neue Legierungen hergestellt und stets zwei Stäbe gegossen. Es sind die Stäbe Nr. 37—44. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in den Tabellen 17 und 18 zusammengestellt und bestätigen die vorhergehenden befriedigend. Vor allem sei neben Nr. 4 dem reinen Pb-Stab, die Konstanz von Nr. 37 beachtet, woraus sich schliessen lässt, dass dieser Stab nur aus Mischkristallen bestehe und

deshalb seine Konstitution nicht ändere, weil die Lösung bei höheren Temperaturen mangels Sn solches nicht aufnehmen kann, oder umgekehrt, keine Übersättigung eintritt. Der immerhin leichte Anstieg dürfte einesteils, wie Nr. 4 zeigt, auf eine geringe Veränderung der Messanordnung zurückzuführen sein, andernteils aber auf eine bei Zimmertemperatur beginnende Sn-Abscheidung, wie dies Nr. 38 verrät.

Tabelle 17.

Behandlung	Zeit	4	37	39	41	43
Guss	3 d	2,95	2,81	2,86	2,84	2,85
3 h bei 156°	½ h	2,95	2,79	2,78	2,81	2,82
	16 h	2,95	2,79	2,84	2,82	2,83
3 h „ 156°	½ h	2,95	2,79	2,74	2,79	2,80
	18 h	2,95	2,79	2,84	2,82	2,83
6 h „ 156°	½ h	2,95	2,79	2,72	2,78	2,79
	20 h	2,95	2,79	2,83	2,81	2,82
1 h „ 184°	½ h	2,95	2,79	2,72	2,74	2,70
	20 h	2,95	2,79	2,83	2,77	2,79
3 h „ 184°	½ h	2,95	2,79	2,72	2,73	2,69
	5 d	2,95	2,79	2,84	2,78	2,80
15 h „ 140°	½ h	2,95	2,79	2,73	2,80	2,80
24 h „ 140°	½ h	2,95	2,79	2,72	2,82	2,83
	3 d	2,96	2,80	2,83	2,84	2,85
36 h „ 140°	½ h	2,96	2,80	2,72	2,82	2,83
24 h „ 156°	½ h	2,96	2,80	2,72	2,78	2,80
24 h „ 156°	½ h	2,96	2,80	2,72	2,77	2,78
	3 d	2,96	2,80	2,84	2,81	2,83
16 h „ 184°	½ h	2,96	2,81	2,72	2,73	2,68
24 h „ 184°	½ h	2,96	2,81	2,72	2,73	2,67
24 h „ 140°	½ h	2,96	2,81	2,72	2,79	2,74
23 h „ 140°	½ h	2,96	2,81	2,72	2,82	2,81
	3 d	2,96	2,81	2,84	2,85	2,84
	11 d	2,96	2,81	2,85	2,86	2,86
16 h „ 100°	½ h	2,96	2,81	2,80	2,81	2,84
22 h „ 100°	½ h	2,96	2,81	2,78	2,81	2,83
24 h „ 100°	½ h	2,96	2,81	2,78	2,80	2,81
	5 d	2,96	2,81	2,81	2,84	2,85
	13 d	2,96	2,81	2,82	2,86	2,86
	102 d	2,96	2,83	2,85	2,89	2,88

Oberhalb 140° zeigt auch Nr. 39 Tendenz zu konstanten Werten. Es würde somit dieser Stab bei 140°, aber noch nicht bei 100°, im Gebiet der Mischkristalle sich befinden, während die weiteren Stäbe 41 und 43 es bei 156° noch nicht sind, da ihre Werte bis 184° weiter abnehmen. Da aber Stab 43 bei 184° einen bedeutend tieferen Wert als Nr. 41 besitzt, ist eine Mischkristallbildung bis zu dieser Konzentration.

auf alle Fälle bis über 20% Sn sehr wahrscheinlich, was auch mit dem bereits besprochenen Diagramm übereinstimmen würde. Es ist dies um so mehr anzunehmen, als die bei Zimmertemperatur aufbewahrten Stäbe 38, 40, 42 und 44 (Tab. 18), infolge von Sn-Ausscheidung der übersättigten Mischkristalle, ein progressives Steigern der Thermokräfte aufweisen. Die Mischkristallgrenze scheint hier eben etwas unterhalb 5% Sn zu liegen.

Tabelle 18.

Zeit	38	40	42	44
3 d	2,82	2,84	2,83	2,84
5 d	2,83	2,84	2,84	2,85
12 d	2,83	2,85	2,84	2,87
44 d	2,85	2,87	2,88	2,91
61 d	2,85	2,87	2,89	2,90
150 d	2,85	2,88	2,89	2,91

Die stets mit der vorgenommenen Behandlung der Stäbe im richtigen Sinne (oft sogar zahlenmässig genau) auftretende Veränderung der Thermokraft dürfte, trotz ihrer relativen Kleinheit, aus Tab. 17 als im Zusammenhang mit den Konstitutionsänderungen anerkannt hervorgehen (vergl. Fig. 6). Allerdings sei die individuelle Beeinflussung der Thermokraftwerte nicht unerwähnt, die ein gegenseitiges Vergleichen der Stäbe in bezug auf den Einfluss der Konzentrationsverhältnisse, und damit auch die Darstellung der Thermokräfte in Kurvenbildern, erschwert. Als Störung der relativen Änderungen desselben Stabes kann der schon erwähnte und nicht zu vermeidende Einformungsprozess angesehen werden. Immerhin geht aus den Tabellen 16 und 17 hervor, dass dort, wo das isotrope Blei vorherrschend ist, sich vergleichbare Werte finden und die eben genannten Einflüsse den Charakter der konstitutionellen Veränderung nicht zu verdecken vermögen.

Über andere konstitutionelle Veränderungen kann nichts Bestimmtes gesagt werden. Die Thermokraftänderungen sind innerhalb der dort möglichen individuellen Beeinflussung und zudem der Grössenordnung der Messfehler benachbart. Trotzdem ist, wie schon früher gesagt, das Auftreten einer Verbindung $Pb_4\ Sn_3$, der zu erwartenden leicht beobachtbaren Abweichung wegen, nicht wahrscheinlich.

3. Die Bi-Sn-Legierungen.

45. 10% Bi 90% Sn
46. 20% Bi 80% Sn
47. 30% Bi 70% Sn
48. 40% Bi 60% Sn
49. 50% Bi 50% Sn
50. 60% Bi 40% Sn
51. 80% Bi 20% Sn
52. 90% Bi 10% Sn
53. 5,8% Bi 94,2% Sn
54. do.
55. do.
56. do.
57. 16,3% Bi 84,7% Sn
58. do.

Die in Abschnitt I schon beobachteten Thermokraftänderungen dieser Legierungen sind, wie Tab. 19 zeigt, weit bedeutender als beim Pb-Sn-System. Die Unregelmässigkeiten des Thermokraftverlaufs sind kleiner als in Abschnitt I, obgleich es sich um dieselben nur umgegossenen Stäbe handelt, was in der gleichmässigeren Vorbehandlung der Stäbe seinen Grund haben dürfte. Ein erstmaliges Anlassen (während 15 Stunden) der Stäbe bei 132° hatte nur auf der Bi-Seite ein Fortschreiten der Positivierung zur Folge, auf der Sn-Seite zeigt sich ein deutliches Negativerwerden. Eine genaue Bestimmung ist aber nicht möglich,

Tabelle 19.

Behandlung	Zeit	45	46	47	48	49	50	51	52
Guss	4 h	+1,13	−1,83	−9,65	−13,3	−21,6	−22,9	−41,9	−43,1
	1 d	1,43	−0,55	−6,53	−9,61	−18,4	−20,5	−40,9	−42,3
	4 d	1,62	+0,16	−4,42	−6,77	−15,2	−18,1	−40,1	−41,7
	6 d	1,69	+0,37	−3,83	−5,90	−14,1	−17,2	−39,7	−41,6
15 h bei 132°	½ h	0,7	−1,4	−2,1	−4,2	−7,0	−11,9		
	1 h	1,40	+0,26	−1,86	−3,58	−6,83	−11,7	−35,0	−40,5
22 h „ 132°	¼ h	0,5	−1,1	−1,8	−3,7	−6,3	−11,0		
	1 h	1,37	+0,57	−1,48	−2,91	−6,03	−10,7	−32,0	−37,5
	5 h	1,47	+0,85	−1,30	−2,56	−5,86	−10,5	−31,7	−37,3
	3 d	1,64	+1,14	−0,82	−1,95	−5,27	−9,92	−31,3	−37,0
	77 d	1,82	+1,70	+0,01	−0,40	−4,09	−8,69	−30,3	−36,3
23 h „ 132°	½ h	0,8	−0,6	−0,7				−29,8	−35,4
	1 d	1,66	+,139	−0,18	−0,67	−4,36	−8,73	−29,4	−35,1
	14 d	1,78	+1,67	+0,17	−0,16	−3,82	−8,12	−29,0	−34,8

da die Wiederumwandlung zu positiveren Werten sehr rasch verläuft, wie die nur eine Stunde später ausgeführten Messungen zeigen. Ein nochmaliger Anlassversuch und die nach $^1/_4$, 1 und 5 Stunden, sowie 3 und 77 Tagen ausgeführten Messungen lassen diese Erscheinung noch besser erkennen. Nach 82 Tagen wurde wiederum ein Anlassversuch vorgenommen und konstatiert, dass die auf die starke Negativierung folgende Positivierung der Thermokräfte, namentlich gegen die Bi-Seite hin, weiter fortschreitet, dass also die Stäbe nach mehreren Wochen noch nicht vollständig im Gleichgewicht waren. Die durch die Abschreckung bedingte Übersättigung ist noch nicht ausgeglichen und ist, der grossen Thermokraftwerte wegen, lange Zeit hindurch bemerkbar. Es ist aber auch denkbar, dass der mit der thermischen Behandlung verbundene Einformungsprozess die Wiedererreichung eines früheren Zustandes, und damit auch der Thermokraft, verunmöglicht. Immerhin bleibt festgestellt, dass die Werte die Thermokräfte für die Sn-Seite bei Eutektikumtemperatur negativer sind als bei Zimmertemperatur.

Tabelle 20.

Behandlung	Zeit	57
Guss	1 h	−0,60
	23 h	+0,21
	3 d	0,53
3 h bei 124°	1 h	1,09
22 h „ 124°	¾ h	1,00
15 h „ 124°	¾ h	1,00
	1 d	1,35
	5 d	1,47
	8 d	1,52
	19 d	1,61
	99 d	1,82
	109 d	1,82
24 h „ 132°	¼ h	0,00
	2 h	1,01
22 h „ 132°	¼ h	0,00
	⅝ h	0,97
	1 d	1,18
	2 d	1,25
	6 d	1,36

Tabelle 21.

Zeit	58
1 h	−0,64
23 h	+0,18
3 d	0,50
7 d	0,73
11 d	0,85
14 d	0,96
25 d	1,13
105 d	1,54
123 d	1,58

Ein Kontrollversuch mit Stab Nr. 57 (s. Tab. 20) ergab Bestätigung der gemachten Beobachtungen. Stab Nr. 58 (Tab. 21) zeigt die Positivierung ohne Anlassversuche. Es lässt sich hiemit der Einfluss der thermischen Behandlung der Stäbe, wie sie auch bei *Bucher* ausgeführt wurde, gut erkennen. Die Legierungen der Tab. 19 (s. Fig. 7) haben sich in der Tat mehr und mehr den Werten von *Bucher* genähert, weisen aber nicht dieselben Knickpunktbildungen der Kurve auf (vergl. mit Fig. 1). Da diese auch durch verschiedene Einformungsvorgänge des Eutektikums beeinflusst sein können, ist ihnen, ihrer individuellen Existenz wegen, kein allzu grosses Gewicht beizulegen.

Zum genaueren Studium der Sn-Seite wurde noch Stab Nr. 53 untersucht (s. Tab. 22). Die sogleich nach dem Anlassen eintretenden Veränderungen zeigen jedesmal analoges Verhalten. Die zuerst abnehmenden, dann wieder zunehmenden Werte der Thermokraft lassen ohne Zweifel auf zwei verschiedene Reaktionen schliessen, deren Differenzwirkung diesen charakteristischen Verlauf der Thermokraft verursacht. Es ist auch daraus zu schliessen, dass die betreffende Legierung zwischen Eutektikum- und Zimmertemperatur nicht im Gebiet vollständiger Mischbarkeit sich befindet. Das abweichende Verhalten wurde an den beiden weiteren Stäben Nr. 54 und 55 (Tab. 23) als richtig befunden, ist also der betreffenden Legierung und nicht allein dem Stab Nr. 53 eigentümlich. Damit könnte das von *Guertler* angegebene Konstitutionsdiagramm, das auf der Sn-Seite innerhalb 10 At% Bi,

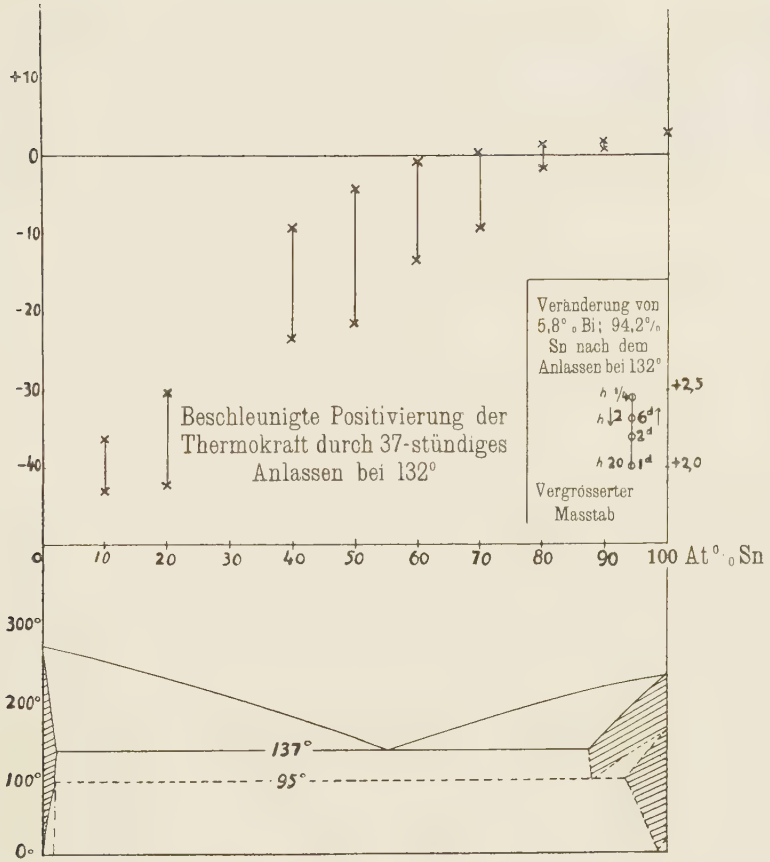

Fig. 7.
Konstitutionsdiagramm von Bi-Sn (aus *Guertlers* Metallographie).

Tabelle 22.

Behandlung	Zeit	53	Behandlung	Zeit	53
Guss	3 h	2,22	22 h bei 124°	6 d	2,31
	3 d	2,39		9 d	2,33
	5 d	2,38		20 d	2,37
6 h bei 100°	½ h	2,44		100 d	2,37
15 h „ 100°	1 h	2,43		110 d	2,38
16 h „ 124°	1 h	2,43	24 h „ 132°	¼ h	2,47
15 h „ 124°	¾ h	2,44		2 h	2,31
	2 d	2,19	22 h „ 132°	¼ h	2,45
3 h „ 124°	½ h	2,44		⅝ h	2,37
22 h „ 124°	½ h	2,45		1 d	2,01
	20 h	1,99		2 d	2,19
	2 d	2,20		6 d	2,32

infolge einer Umwandlung, eine Zersetzung der Mischkristalle aufweist, in diesem Sinne Bestätigung finden (s. Fig. 7)[1]). Etwas merkwürdig erscheint, dass die angelassenen Stäbe und der nicht angelassene Stab Nr. 56 (Tab. 24) selbst nach mehreren Wochen nicht denselben Wert erreichen. Es scheint, dass diese individuellen Verschiedenheiten durch den komplizierten Umwandlungsvorgang bedingt seien, da sie ja, der erstmaligen Messung nach, anfänglich nicht so gross waren.

Tabelle 23.

Behandlung	Zeit	54	55
Guss	3 h	2,19	2,22
	3 d	2,36	2,39
	5 d	2,36	2,39
	10 d	—	2,40
6 h bei 100°	½ h	2,42	—
15 h „ 100°	1 h	2,41	—
	4 d	2,25	—
3 h „ 124°	½ h	2,42	2,20
22 h „ 124°	½ h	2,45	2,44
	20 h	1,98	1,91
	2 d	2,17	2,04
	6 d	2,27	2,19
	9 d	2,31	2,21
	20 d	2,33	2,24
	100 d	2,34	2,26
	110 d	2,34	2,26
24 h „ 132°	¼ h	2,47	2,47
	2 h	2,32	2,30
22 h „ 132°	¼ h	2,45	2,46
	⅝ h	2,38	—
	1 d	1,98	1,94
	2 d	2,17	2,14
	6 d	2,29	2,27

Tabelle 24.

Zeit	56
3 h	2,21
3 d	2,37
5 d	2,37
10 d	2,39
14 d	2,39
18 d	2,40
21 d	2,40
32 d	2,44
112 d	2,49
130 d	2,48

Für die Legierungen mit höherem %Gehalt an Bi wäre die Umsetzung der Mischkristalle gegenüber dem Positivierungsprozess zu vernachlässigen und daher auch nur die einseitig verlaufende Veränderung der Thermokraft zu bemerken. Die ausgesprochene Negativierung beim Anlassen ist auf der Bi-Seite nicht vorhanden. Die Löslichkeit des Sn in Bi scheint von der Temperatur nicht stark beeinflusst und sind also die Veränderungen der Legierungen beim Anlassen auf die Löslichkeitsverhältnisse der Mischkristalle der Sn-Seite zurückzuführen. Für 132° scheint diese bis gegen 20% Bi zu betragen, fällt dann aber, infolge der Umwandlung, rasch bis unter 5% Bi bei Zimmertemperatur.

[1]) *W. Guertler*, Metallographie I, 1, S. 738.

Eine eindeutige, einwandfreie Erklärung der bei ca. 5% Bi thermoelektrisch beobachteten Erscheinung ist jedoch erst unter Berücksichtigung anderer (noch fehlender) Untersuchungen möglich, da die Zusammenhänge zwischen einer unzweifelhaft bestehenden Umwandlung und der thermoelektrischen Beeinflussung noch nicht genügend untersucht sind.

4. Die Pb-Bi-Legierungen.

59. 90% Pb 10% Bi
60. 80% Pb 20% Bi
61. 70% Pb 30% Bi
62. 60% Pb 40% Bi
63. 50% Pb 50% Bi
64. 40% Pb 60% Bi
65. 30% Pb 70% Bi
66. 20% Pb 80% Bi
67. 10% Pb 90% Bi
68. 94,3% Pb 5,7% Bi
69. do.
70. 82,2% Pb 17,8% Bi
71. do.
72. 75,5% Pb 24,5% Bi
73. do.
74. 59,0% Pb 41,0% Bi
75. do.
76. 39,1% Pb 60,9% Bi
77. do.
78. do.
79. 25,1% Pb 74,0% Bi
80. do.
81. do.
82. 5,3% Pb 94,7% Bi
83. do.

Wie Tabelle 25 zeigt, weisen die Thermokräfte der Pb-Bi-Legierungen schon nach einem Tage deutliche Positivierung auf, die durch ein 15stündiges Anlassen bei 124° bedeutend gesteigert wird. Einzig Stab Nr. 60 nimmt ab. Weiteres Anlassen hat nur oberhalb 40% Bi grössere Änderungen zur Folge. Die Legierungen bis zu 30% Bi bleiben von nun an überhaupt konstant. Damit wäre das über 30% Bi reichende Mischkristallgebiet in dem auf die Arbeiten von *Mazotto* sich stützenden Diagramm in *Guertlers* Metallographie (s. Fig. 8)[1]) bestätigt. Doch lässt die deutliche Kettenlinie, die sich beim Anlassen noch besser ausgebildet hat, vermuten, dass noch eine intermediäre Kristallart (Pb_2 Bi?) entstanden sei, die eine ununterbrochene Mischkristallreihe mit Pb bilde.

Tabelle 25.

Behandlung	Zeit	59	60	61	62	63	64	65	66	67
Guss	7 h	2,36	2,18	2,28	2,01	0,00	−4,49	−15,8	−14,6	−5,38
	1 d	2,36	2,22	2,41	2,25	0,79	−3,09	−14,8	−14,0	−5,29
15 h bei 124°	½ h	2,35	1,97	2,67	2,50	2,38	+2,85	− 7,04	− 8,04	−2,22
24 h „ 124°	½ h	2,34	1,96	2,68	2,50	2,43	3,33	− 5,41	− 6,26	−0,92
21 h „ 124°	½ h	2,33	1,96	2,69	2,50	2,48	3,57	− 4,58	− 5,33	−0,15
	2 d	2,33	1,96	2,69	0,78	2,07	3,96	− 4,57	− 5,37	−0,24
15 h „ 124°	½ h	2,33	1,96	2,69	2,48	2,51	3,81	− 3,80	− 4,57	+0,29
46 h „ 124°	½ h	2,33	1,96	2,69	2,50	2,51	3,97	− 3,05	− 3,62	1,26
	6 h	2,33	1,96	2,69	2,34	1,82	3,98	− 3,15	− 3,70	1,13
	24 h	2,33	1,96	2,69	1,01	1,83	4,17	− 3,10	− 3,71	1,10
	4 d	2,33	1,96	2,69	0,99	2,03	4,47	− 2,99	− 3,62	1,15
	80 d	2,33	1,96	2,69	1,61	2,51	5,46	− 2,34	− 3,08	1,47

[1]) *W. Guertler*, Metallographie I, 1, S. 550.

Auch das merkwürdige Verhalten der Stäbe Nr. 62 und ff. deutet auf Vorgänge hin, die das einfache bis jetzt bekannte Pb-Bi-Diagramm nicht zu erklären vermag. Das starke Zunehmen von Stab Nr. 64 macht eventuell eine weitere Verbindung (Pb_2 Bi_3?) wahrscheinlich. Jedoch ist auch denkbar, dass der grosse Einfluss des Eutektikums, eine bessere Positivierung gestatte und so eine falsch interpretierte Spitze in der Thermokraftkurve herausbilde. Der genau reproduzierbare Wert von Stab Nr. 62 nach dem Anlassen bei 124° lässt vermuten, dass hier vollständige Lösung eingetreten sei. Dies würde die mikrographischen Untersuchungen von *Herold*[1]) bestätigen, der für Eutektikumtemperatur bis zu 40% Bi enthaltende Mischkristalle angibt. Dadurch wird aber zur Erklärung, des dem Stab Nr. 53 analogen Verhaltens, eine Komplikation des Pb-Bi-Systems für dieses Gebiet notwendig, da der Einfluss der Bi-Seite nur eine Positivierung der Thermokraft

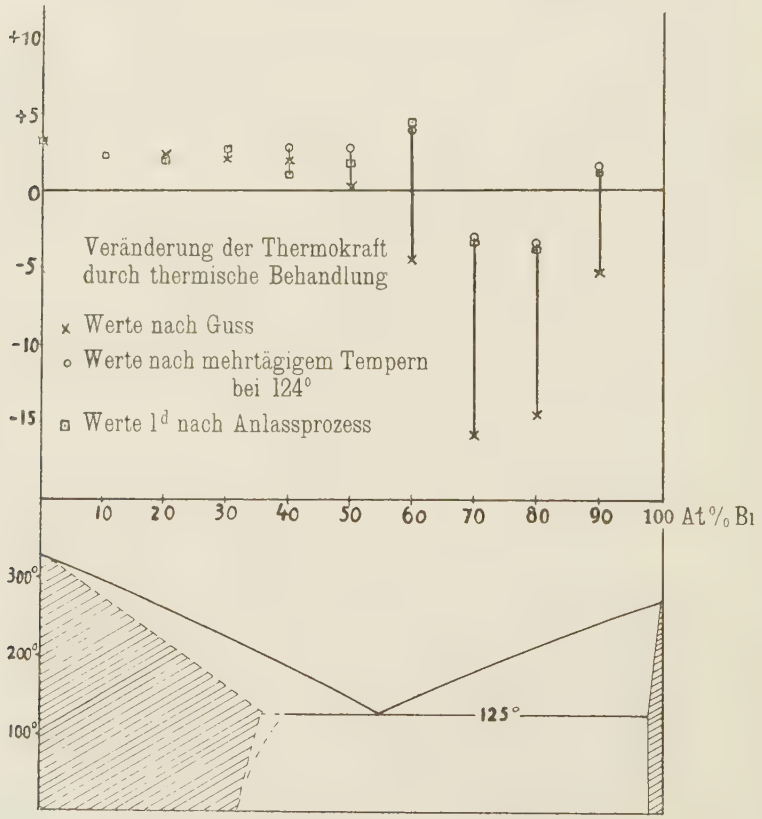

Fig. 8.
Konstitutionsdiagramm von Pb-Bi (aus *Guertlers* Metallographie).

[1]) *W. Herold*, Z. f. anorg. Ch. **112**, 131 (1920).

bedingen würde. Die Löslichkeit des Pb in Bi scheint verhältnismässig gering und analogen Charakters wie beim Bi-Sn-System zu sein. Der merkwürdigen, teils ungenügend erklärbaren Ergebnisse wegen, habe ich eine grössere Reihe von Kontrolluntersuchungen ausgeführt.

Für das Gebiet der Mischkristalle wurden die Stäbe Nr. 68—73 gegossen. Sie bestätigen die vollständige Löslichkeit in diesem Gebiet, sowie das Bild der Kettenlinie. Stab Nr. 68 und 69 bleiben innerhalb 2,58—2,56 konstant; Nr. 68 trotz aller Anlassversuche (dieselben wie Nr. 74). Stab Nr. 70 fällt von 2,19 (nach dem Gusse) durch ein einmaliges Tempern während 15 Stunden auf den Wert 1,97, wo er (wie Nr. 68) verharrt. Stab Nr. 71 bleibt bei Zimmertemperatur ca. 4 Wochen zwischen 2,19—2,20 und weist nach ca. 4 Monaten den Wert 2,14 auf. Nr. 72 fällt von 2,38 durch einmaliges Tempern während 16 Stunden auf 2,27 und später noch auf 2,21. Nr. 73 steigt bei Zimmertemperatur in ca. 4 Monaten von 2,38 auf 2,42. Das Verhalten der Stäbe Nr. 72 und 73 bestärken die Vermutung einer Umwandlung im Mischkristallgebiet, die allein schon durch die Kettenlinie vermutet wurde.

Tabelle 26.

Behandlung	Zeit	74	Behandlung	Zeit	74
Guss	2 h	1,98		1 h	2,48
	18 h	2,17		5 h	1,91
1 h bei 100°	½ h	2,41	16 h bei 124°	¼ h	2,50
2 h „ 100°	¼ h	2,47	24 h „ 124°	¼ h	2,49
	16 h	2,47		¾ h	2,47
6 h „ 100°	½ h	2,53		6 h	1,56
	3 d	2,53		24 h	0,20
15 h „ 100°	½ h	2,59		5 d	0,49
16 h „ 124°	½ h	2,50		13 d	0,68
15 h „ 124°	½ h	2,50	16 h „ 124°	¼ h	2,50
	2 d	0,08		¾ h	2,47
5 h „ 100°	¼ h	2,39		5 h	1,78
22 h „ 100°	½ h	2,43		8 h	0,97
24 h „ 124°	½ h	2,49		3 d	0,63
23 h „ 124°	¼ h	2,50		77 d	1,32
	1 h	2,46	24 h „ 124°	¼ h	2,50
	3 d	0,13	23 h „ 124°	¼ h	2,50
24 h „ 121°	¼ h	2,50		24 h	0,00

Für die interessanten Verhältnisse bei 40% Bi siehe Nr. 74 und 75 in Tabellen 26 und 27. Die Werte nach dem Anlassen stimmen mit Nr. 62 gut überein. Auch das Verhalten von 60% Bi lässt die Vermutung auf Verbindungsbildung bestärken, da nicht nur Stab Nr. 76 (Tab. 28), sondern auch die Stäbe Nr. 77 und 78 (Tab. 29) ohne Anlass-

Tabelle 27.

Zeit	75
2 h	1,97
18 h	2,17
2 d	2,22
19 d	2,49
23 d	2,51
27 d	2,55
121 d	2,93

versuche (nur bei Zimmertemperatur) nach mehreren Wochen fast denselben Aufstieg auf weisen. Im Gegensatz dazu sind der angelassene Stab Nr. 79 (Tab. 28) und die nicht angelassenen Stäbe Nr. 80 und 81 (Tab. 29) von grösserer Differenz. Stäbe Nr. 82 und 83 (Tab. 30 und 31) endlich zeigen, dass das Gebiet völliger Mischbarkeit für das betrachtete Temperaturgebiet (Zimmertemperatur bis Eutektikumtemperatur) noch nicht ganz erreicht ist.

Tabelle 28.

Behandlung	Zeit	76	79
Guss	$^3/_2$ h	−10,6	−16,2
	24 h	− 5,27	−14,3
	5 d	− 2,53	−13,2
24 h bei 124°	½ h	+ 2,80	− 6,21
	5 h	2,90	− 6,24
16 h „ 124°	1 h	3,28	− 5,12
24 h „ 124°	½ h	3,62	− 4,27
	2 h	3,61	− 4,34
	7 h	3,68	− 4,36
	24 h	3,81	− 4,28
	5 d	4,15	− 4,10
	91 d	5,35	− 3,15
	102 d	5,38	− 3,13
24 h „ 124°	½ h	4,69	− 2,36
23 h „ 124°	½ h	4,94	− 1,72
24 h „ 124°	$^1/_4$ h	5,08	− 1,24
	4 d	5,08	− 1,59
25 h „ 124°	$^1/_4$ h	5,26	− 0,52

Tabelle 29.

Zeit	77	78	80	81
$^3/_2$ h	−10,2	−10,4	−16,1	−17,1
24 h	− 5,04	− 5,33	−14,2	−15,4
5 d	− 2,18	− 2,46	−13,1	−14,3
100 d	+ 4,50	+ 4,32	− 9,76	−10,3

Die hier wahrscheinlich gemachte Komplikation des Konstitutionsdiagramms (s. Fig. 8) ist schon von *Guertler* u. a.[1]) vermutet worden. Es haben zwar die neuern Untersuchungen von *Herold*[2]) in dieser

[1]) l. c., S. 55. [2]) l. c., S. 56.

Beziehung nichts Neues gebracht. Dagegen sei auf eine Arbeit von *Kurnakow*[1]) über das Tl-Bi-System hingewiesen, deren Angaben über die verschiedenen Mischkristallverhältnisse des festen Zustandes eine gewisse Verwandtschaft mit dem thermoelektrisch vermuteten Konstitutionsdiagramm von Pb-Bi verraten.

Tabelle 30.

Behandlung	Zeit	82
Guss	4 h	10,7
	3 d	11,0
	5 d	11,1
6 h bei 100°	1/4 h	11,4
15 h „ 100°	1/2 h	11,5
16 h „ 124°	1/2 h	12,0
15 h „ 124°	1/2 h	12,3
	2 d	12,2
16 h „ 124°	1/4 h	12,4
5 h „ 100°	1/2 h	12,6
22 h „ 100°	1/2 h	12,5
24 h „ 124°	1/2 h	12,8
23 h „ 124°	1/2 h	13,0
	3 d	12,9
24 h „ 124°	1/2 h	13,2
	5 h	13,1
16 h „ 124°	1/2 h	13,3
24 h „ 124°	1/2 h	13,4
	2 h	13,4
	7 h	13,4
	24 h	13,3
	5 d	13,4
	91 d	13,2
	100 d	13,2
24 h „ 124°	1/2 h	13,5
23 h „ 124°	1/2 h	13,7
24 h „ 124°	1/4 h	13,8
	4 d	13,7
25 h „ 124°	1/4 h	14,0

Tabelle 31.

Zeit	83
4 h	10,9
3 d	11,3
5 d	11,4
10 d	11,4
14 d	11,4
18 d	11,5
118 d	11,6

Die von *Spadavecchia*[2]) gefundenen Werte der Thermokräfte des Pb-Bi-Systems lassen vermuten, dass es sich um einige Tage nach dem Gusse ausgeführten Messungen an nicht thermisch behandelten Proben handle. Weitere Messungen, auch anderer Autoren, sind mir nicht bekannt geworden.

[1]) *Kurnakow* u. a. Z. f. anorg. Ch. **83**, 200 (1913).
[2]) l. c., S. 8.

Zusammenfassung.

1. Die Thermokraft eines durch die chemische Zusammensetzung genau bestimmten metallischen Leiters kann variieren infolge:
   I. konstitutioneller Verschiedenheiten:
      a) Konzentrationsänderung der Mischkristalle;
      b) Auftreten neuer Phasen (auch allotrope Modifikationen);
   II. individueller Verschiedenheiten:
      a) Innere Spannungen (beeinflusst durch den Erstarrungsvorgang, mechanische Bearbeitung u. dgl.);
      b) Räumliche Anordnung anisotroper Kristalle (wird durch den Einformungsprozess etwas verändert).

   Der Einfluss von II b auf die Thermokraft konnte namentlich beim Bi beobachtet werden (vergl. Abschnitt IV), während Sn durch II a stark beeinflusst wird (vergl. Abschnitt VII, 1). Ein Einfluss durch allotrope Modifikationen (I b) war bei diesen untersuchten Metallen nicht erkennbar; auch ist die Beeinflussung durch I a, der geringen Verunreinigungen wegen, nur sehr klein. Pb zeigt überhaupt keine nennenswerte Beeinflussung und ergibt daher sehr konstante und leicht reproduzierbare Thermokraftwerte. Die besonders bei den Legierungen bedeutende Beeinflussung durch I ergibt sich aus folgendem Punkt:

2. Die an Bi-Sn-, Pb-Sn- und Pb-Bi-Legierungen beobachteten zeitlichen Veränderungen der Thermokräfte sind auf konstitutionelle Veränderungen der betreffenden Legierungen zurückzuführen, so ergab die nähere Untersuchung bei den:
   a) Pb-Sn-Legierungen Veränderungen, die mit dem von *Mazotto* für die verschiedene Löslichkeit des Sn in Pb aufgestellten Diagramm (in *Guertlers* Metallographie) gut übereinstimmen und dass eine Verbindung von der Formel $Pb_4\ Sn_3$ nicht wahrscheinlich ist.
   b) Bi-Sn-Legierungen Bestätigung der geringen gegenseitigen Löslichkeit der Komponenten und dass diese auf der Bi-Seite von der Temperatur nur wenig beeinflusst wird. Ferner wurde eine Umlagerung der Legierung mit ca. 6 At% Bi beobachtet, deren eindeutige Erklärung noch aussteht.
   c) Pb-Bi-Legierungen vollständige Mischkristallbildung bis über 30 At% Bi, analog dem Diagramm in *Guertlers* Metallographie. Die vermutete Komplikation für das feste Gebiet muss bestätigt werden, kann aber mangels weiterer Thermokraftuntersuchungen noch nicht genau fixiert werden.

3. Sprünge der thermoelektrischen Kraft bei bestimmten Temperaturen (Schmelzpunkt oder Umwandlungspunkt) sind schon rein thermodynamisch betrachtet zu verwerfen. Die Existenz eines Sprunges des Temperaturkoeffizienten $\frac{dE}{dT}$ ist noch nicht abgeklärt, da einzig die experimentelle Bestimmung entscheidend sein kann.
4. Durch Anwendung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik auf den Wärmetransport eines Thermoelementes wurde die einfache Beziehung:

$$\frac{dE}{dT} = e_{1/2} = \sqrt{\frac{\lambda_1}{\varkappa_1 T}} - \sqrt{\frac{\lambda_2}{\varkappa_2 T}} = \sqrt{Z_1} - \sqrt{Z_2}$$

gewonnen.

5. Damit ist auch gezeigt, dass die *Wiedemann-Franz*sche Zahl $\left(\frac{\lambda}{\varkappa \cdot T}\right)$ keine Naturkonstante sein kann.
6. Ebenso erscheint der *Benedicks*effekt, als direkte Folge einer asymmetrischen Temperaturverteilung in einem homogenen Leiter, mit dieser Beziehung unvereinbar (insofern λ von der Intensität des Wärmestromes unabhängig ist).
7. Das Thermoelement arbeitet irreversibel; seine nutzbare Arbeit entspricht nicht der maximal möglichen Arbeitsfähigkeit des Gesamtwärmetransportes, weil sie als Differenz zweier antagonistischer Arbeitsbeträge zu betrachten ist. Dabei wird die mathematische Richtigkeit der *Thomson*schen Formeln (s. S. 21) nicht beeinträchtigt, nur ihre physikalische Interpretation wird etwas anders.
8. Der Sitz der thermoelektrischen Kraft dürfte einzig im Temperaturgefälle zu suchen sein.

Lebenslauf.

Ich, *Walter Tschudi* von Bennwil (Baselland), wurde geboren in Sissach (Baselland) am 24. Juli 1901 als Sohn des Gottlieb Tschudi, Gerichtschreiber, und der Anna geb. Hoffmann. Nach Absolvierung der Primar- und Sekundarschule meines Geburtsortes besuchte ich die Obere Realschule in Basel, wo ich im September 1920 das Maturitätszeugnis erhielt. Im darauffolgenden Wintersemester 1920/21 immatrikulierte ich mich an der Universität Basel und arbeitete bis Frühjahr 1923 vorwiegend in der Anstalt für anorganische Chemie, unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter. Nach bestandenem anorganisch- und physikalisch-chemischem Vorexamen liess ich mich auf Sommersemester 1923 an der Universität Lausanne immatrikulieren, wo ich bis Ende des Jahres im organisch-chemischen Laboratorium von Herrn Prof. Dr. F. Kehrmann arbeitete. Mit Beginn des Jahres 1924 kehrte ich wieder nach Basel zurück und widmete mich in der physikalisch-chemischen Anstalt der Universität, unter Leitung von Herrn Prof. Dr. A. L. Bernoulli, der Ausführung vorliegender Arbeit, die ich im Oktober 1926 abschloss.

Während meiner Studienzeit besuchte ich Vorlesungen und Praktika der Herren Professoren und Dozenten: *Bernoulli, Fichter, Hagenbach, Rupe, Senn; Ruggli, Spiess, Veillon, Zehnder, Zickendraht; Bürki, Schmid, Vischer* in Basel, sowie der Herren Professoren: *Dutoit, Kehrmann, Pelet, Piccard* in Lausanne.

Allen diesen Herren sei für ihre Bemühungen bestens gedankt.